Chem. 180 n Ladenburg.

<36612579580012

<36612579580012

Bayer. Staatsbibliothek

VORTRÄGE

ÜBER DIE

ENTWICKLUNGSGESCHICHTE

DER

CHEMIE

IN DEN

LETZTEN HUNDERT JAHREN.

311 H

VORTRÄGE

ÜBER DIE

ENTWICKLUNGSGESCHICHTE

DER

CHEMIE

IN DEN

LETZTEN HUNDERT JAHREN

VON

DR. A. LADENBURG,
Privatdocent an der Universität Heidelberg.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1869.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Die Herausgabe einer Uebersetzung in französischer und englischer Sprache,
sowie in andereu modernen Sprachen wird vorbehalten.

VORWORT.

Indem ich diese Vorlesungen einem grösseren Publicum übergebe, halte ich für nöthig, den Standpunkt meiner Auffassung darzulegen. Ich betrachte dieselben als einen Versuch, die Entwicklung der heutigen Ideen aus den früheren zu verfolgen. Dabei bin ich nur bis Lavoisier zurückgegangen, weil durch diesen Forscher unsere Wissenschaft eine neue Gestalt angenommen hat, und weil man behaupten kann, dass wir noch heute in der durch ihn begonnenen Entwicklungsepoche begriffen sind.

Der Inhalt sollte so eingerichtet sein, dass er dem Studirenden mit wenig Mühe einen Ueberblick über diesen Theil der chemischen Geschichte erlaubte, gleichzeitig sollte er ein Leitfaden sein für den, welcher sich eingehender mit speciellen Forschungen über diesen Gegenstand beschäftigen will. Ich habe mich deshalb

möglichst kurz gefasst, habe dagegen für das Gegebene eine ziemlich vollständige Quellenangabe beigefügt. Mir scheint hierdurch Zweifaches erreicht zu sein: der Leser wird sofort in Stand gesetzt, ein Urtheil über den Werth der Darstellung zu erlangen, Irrthümer und Vernachlässigungen zu berichtigen, und ferner ist späteren Forschern die Arbeit erleichtert. Weil ich kaum für möglich hielt, eine vollständig correcte Darlegung dieser an Entdeckungen so reichen Zeit zu geben, wollte ich doch wenigstens einen brauchbaren Beitrag zur Geschichte der chemischen Thatsachen und Theorien liefern.

Dass dies Werkchen auf Vollständigkeit keinen Anspruch macht, brauche ich wohl kaum hinzuzufügen; nur diejenigen Versuche und Ideen glaubte ich berücksichtigen zu dürfen, welche von Einfluss auf die Fortentwicklung der Wissenschaft gewesen sind, während ich andere Arbeiten, welche, meinem Erachten nach, einen solchen Einfluss noch haben werden, höchstens andeuten durfte. Eine objective Behandlung des Gegenstandes schien dies zu verlangen.

Ich habe mich nicht gescheut, diese Entwicklungsgeschichte bis auf unsere Tage zu verfolgen, obgleich die Schwierigkeit der Aufgabe bedeutend erschwert wurde. Gewiss wird es gerade hier noch mancher Berichtigungen bedürfen, ehe der Zweck erreicht ist. Wie

anders werden späteren Forschern die neuesten Phasen unserer Wissenschaft erscheinen! Und doch ist auch die Meinung eines Zeitgenossen nicht ohne Werth, wenn sie massvoll und frei von Vorurtheilen oder tendenziösen Bestrebungen gehalten ist. Gerade danach habe ich gestrebt. Ist mir dies vielleicht nicht immer gelungen, sollte ich hier und dort die Verdienste Mancher geschmälert, die Anderer unverhältnissmässig begünstigt haben, so ist dies absichtslos geschehen; war ich vielleicht hart in meinem Urtheil, so war ich doch frei von persönlicher Gereiztheit, und es war stets nur die Sache, welche ich angegriffen habe. Bin ich der historischen Wahrheit in einigen Fällen zu nahe getreten, ist es mir nicht immer gelungen, den Anforderungen eines Jeden gerecht zu werden, so bin ich gern bereit, meinen Irrthum zu berichtigen, sobald man mich eines Besseren überzeugt hat.

Wenn meine Collegen Interesse an dem Gegenstande nehmen, wenn sie mich durch ihr Wissen und ihren Rath unterstützen, so wird es vielleicht bald möglich, eine objective Darstellung der chemischen Theorien in den letzten hundert Jahren zu erhalten. Diese Schrift möge als ein dahinführender Versuch betrachtet und mit Nachsicht beurtheilt werden.

Heidelberg, im Juni 1869.

A. Ladenburg.

INHALTSVERZEICHNISS.

Seite

Erste Vorlesung . . . 1
Einleitung . . . 1
Phlogistontheorie . . . 5
Kenntnisse der Phlogistiker . . . 10
Zweite Vorlesung . . . 15
Priestley's Untersuchungen . . . 17
Scheele's Arbeiten . . . 19
Lavoisier . . . 21
Dritte Vorlesung . . . 32
Chemische Nomenclatur . . . 33
Berthollet's Ansichten . . . 37
Streit über constante Zusammensetzung . . . 43
Vierte Vorlesung . . . 49
Richter's Untersuchungen . . . 52
Atomistische Theorie . . . 56
Gay-Lussac's Gesetz . . . 61
Avogadro's Hypothese . . . 64
Aequivalente . . . 67
Fünfte Vorlesung . . . 70
Elektrochemische Theorie von Davy . . . 73
Entdeckung der Alkalimetalle . . . 77
Discussion über ihre Constitution . . . 78
Verschiedene Ansichten über die Zusammensetzung der Salzsäure 81
Wasserstoffsäurentheorie . . . 85
Sechste Vorlesung . . . 89
Berzelius' chemisches System . . . —
Dulong's und Petit's Gesetz . . . 100
Isomorphismus . . . 101
Prout's Hypothese . . . 107

Seite
Dumas' Dampfdichtebestimmungen 110
Gmelin und seine Schule 112
Siebente Vorlesung 114
Früheste Entwicklung der organischen Chemie —
Elementaranalyse 119
Isomerie und Polymerie 124
Ansichten über Constitution 126
Radicaltheorie 128
Achte Vorlesung 137
Ausbildung der Radicaltheorie —
Ansichten über Alkohol und Derivate 138
Substitutionserscheinungen 148
Kerntheorie 151
Neunte Vorlesung 159
Graham's Untersuchung der Phosphorsäure 162
Liebig's Theorie der mehrbasischen Säuren 164
Aufnahme der Davy-Dulong'schen Hypothese 168
Typentheorie 173
Angriff der elektrochemischen Theorie 178
Paarlinge 180
Zehnte Vorlesung 184
Einfluss der Gmelin'schen Schule 185
Theorie der Reste 187
Gepaarte Verbindungen 192
Gerhardt's Bestimmung von Aequivalenten 198
Trennung von Atom, Molekül und Aequivalent 204
Elfte Vorlesung 209
Gründe für die Annahme der Theilbarkeit elementarer Moleküle 210
Feststellung der Molekulargrösse durch chemische Reactionen . . 214
Theorie der Aetherbildung 218
Verschmelzung der Radicaltheorie mit Dumas' Typen 224
Mehratomige Radicale 226
Gerhardt's Typentheorie und Classification 228
Zwölfte Vorlesung 233
Gemischte Typen 234
Zusammenhang der Ansichten Kolbe's mit den Paarlingen von Berzelius 237
Metallhaltige und gepaarte Radicale 241
Kolbe und Frankland treten zu einer typischen Anschauung über 244
Die Idee der Polybasicität, ein Grund für die Richtigkeit der neuen Atomgewichte 254
Entdeckung der mehratomigen Alkohole und Ammoniake 257
Dreizehnte Vorlesung 263
Idee der Typen 264
Erklärung der Natur der Radicale durch die Valenz der Elemente 265
Vieratomigkeit des Kohlenstoffs —
Specifische Volume 267
Constitutionsformeln 269
Scheidung zwischen Atomicität und Basicität 270

Seite
Isomerien bei Alkoholen und Säuren 276
Wasserstoffarme Körper . 282
Theorie der aromatischen Verbindungen 284
Vierzehnte Vorlesung . 291
Avogadro's Hypothese als Basis der Molekularbetrachtungen . . 292
Anomale Dampfdichten . 293
Dissociationserscheinungen 296
Discussionen über constante und wechselnde Valenz 303
Bedeutung der rationellen Formeln 306
Molekulare Verbindungen 308
Neueste Atomgewichte . 309
Versuche, die anorganischen Verbindungen nach modernen Anschauungen zu erklären 312
Spectralanalyse . 314

Erste Vorlesung.

Einleitung. Die Phlogistontheorie in ihrer ersten und späteren Bedeutung. — Kenntnisse der Phlogistiker. — Sturz des Systems.

Der Werth historischer Darstellungen ist wohl unbestritten. Freilich ändert sich derselbe mit den Gebieten, auf welche sie ausgedehnt werden; immerhin gehört die Geschichte menschlichen Handelns und Wissens zu den interessantesten Forschungen. Wenn wir uns zu den Anhängern der Darwin'schen Theorie zählen und derselben eine berechtigte Ausdehnung geben, so gewinnt der Rückblick auf vergangene Jahrhunderte an Bedeutung. Wir müssen dann in der Entwicklung einen stetigen Fortschritt erkennen, die Geschichte ist nicht mehr die Nebeneinanderreihung einzelner Thatsachen, wie sie zufällig chronologisch aufeinander folgten, sondern sie enthält die Schule des menschlichen Geistes und seiner Civilisation; sie zeigt uns die Resultate des Einflusses, welchen die verschiedensten Ursachen auf die verschiedensten Naturen ausübten und wird uns vielleicht einst dazu führen, die Gesetze zu ermitteln, welche diese Einwirkungen beherrschen. Nicht zu läugnen ist, dass von diesem Gesichtspunkt die Entwicklung des heutigen Zustandes aus dem früheren an Bedeutung gewinnt, und daher ist das Interesse, welches das denkende Publikum an Buckle's „Geschichte der Civilisation" genommen hat, sehr begreiflich.

Ich gehe freilich nicht so weit zu behaupten, dass gerade dieser Standpunkt nothwendig ist, um der Darstellung der Ver-

gangenheit ihre Bedeutung zu geben — es ist nicht zu verkennen, dass dem menschlichen Geiste das Wissen selbst eine gewisse Befriedigung gewährt, und dass schliesslich Jeder aus den Geschicken der Völker in früheren Jahrhunderten Lehren für die Gegenwart zu ziehen sucht; d. h. es werden sogar die entschiedensten Gegner Darwin's zugeben müssen, dass ein Zusammenhang zwischen dem Hauptcharakter und dem Schicksal einer Nation besteht, und auch sie werden Erfolg und Nichterfolg grosser Unternehmungen realen Ursachen und Verhältnissen zuschreiben.

Man kann, die oben angedeuteten Gesichtspunkte zu Grunde legend, behaupten, dass die historische Darstellung einer Wissenschaft ein über das specielle Fach hinausgehendes Interesse hat. Durch ein vergleichendes Studium der Geschichte aller geistigen Disciplinen werden sich vielleicht gewisse allgemeine Richtungen der Speculation erkennen lassen, welche zu gewissen Zeiten vorherrschend waren und die ihre Existenz auch wieder bestimmten realen Verhältnissen verdanken. In dieser Beziehung ist für die frühere Zeit namentlich die Geschichte der Philosophie von Wichtigkeit, für die moderne Zeit hat unserer Ansicht nach die historische Darlegung der Naturwissenschaften eine ebenso grosse, vielleicht grössere Bedeutung. Der im Folgenden behandelte Gegenstand kann daher auch einst Verwendung finden: er kann als eine jener zahllosen Vorarbeiten betrachtet werden, deren man bedürfen wird, wenn es sich je darum handeln sollte, eine Geschichte der Entwicklung des menschlichen Geistes zu schreiben.

Wenn wir aber unseren Blick beschränken, wenn wir uns nach dem Nutzen fragen, welchen historische Darstellungen einer Wissenschaft für diese selbst haben, oder was uns noch näher liegt, nur den Vortheil berücksichtigen, welcher für das Studium oder den Studirenden erwächst, so sind es wieder ganz andere Gesichtspunkte, welche hier massgebend werden.

Der Rückblick auf das Vergangene gewährt gerade bei den exacten Wissenschaften erst das rechte Verständniss für das heute Angenommene: erst, wenn Sie, meine Herren, die Theorien kennen,

welche den jetzt adoptirten vorhergingen, werden Sie diese vollständig begreifen lernen, denn es ist ein innerer Zusammenhang fast immer vorhanden. Bei unserem Gebiet, in welchem das Experiment die endgültige Entscheidung gibt, scheint es, als ob die früheren Ansichten, welche freilich auch den Ausdruck von Thatsachen, aber nur einer beschränkteren Zahl, enthielten, durch die späteren Theorien, welche eine grössere Klasse von Erscheinungen beherrschen, nicht nur verdrängt werden müssten, sondern als ob ihre Bedeutung gänzlich verloren ginge — dem ist aber meist nicht so; es lässt sich im Gegentheil sehr oft zwischen aufeinanderfolgenden Hypothesen ein gewisser Zusammenhang nachweisen; es lässt sich die Einwirkung der früheren Ideen auf die neueren erkennen, wenn man die Entwicklung im Allgemeinen verfolgt, und gerade hierdurch werden diese erst richtig verstanden. Nicht immer ist das Verlassen einer Theorie von einer Revolution begleitet, in einer höheren Stufe der Ausbildung der Wissenschaft ist dies sogar kaum denkbar und selbst, wenn neue Wege der Erklärung eingeschlagen werden, lassen sich in der Richtung noch Spuren der Vergangenheit erkennen.

Aber auch ganz abgesehen von diesem realen Vortheile des Studiums der Geschichte, welcher also unserer Ansicht nach zu einem besseren Verständniss des heutigen Zustandes führt, lässt sich noch ein anderer anführen, der vielleicht für den Studirenden von noch grösserem Werthe ist: dieser besteht in der richtigen Würdigung der Theorien. Der Rückblick auf die Vergangenheit zeigt uns die Wandelbarkeit der Ansichten, er lehrt uns erkennen, wie selbst die begründetsten Hypothesen mit der Zeit wieder verlassen werden mussten; er führt uns zum Bewusstsein, dass wir in einem stetigen Uebergangsstadium leben, dass auch unsere heutigen Ideen nur die Vorläufer anderer sind und dass auch sie nicht für lange Zeit den Ansprüchen der Wissenschaft genügen können. Wir lernen aus einer historischen Darstellung, dass unsere Naturgesetze nicht unumstössliche Wahrheiten, nicht Offenbarungen gottesähnlicher Geister darstellen, sondern dass sie nur als der zeitliche Ausdruck einer gewissen Reihe von Thatsachen betrachtet

werden können, welche auf diese Weise in der für uns zweckmässigsten Art zusammengefasst und, wie wir sagen, erklärt worden sind. Es wird uns klar, dass diese Gesetze nicht wie Minerva in dem Haupte Jupiter's, in dem Kopfe eines Einzelnen plötzlich entstanden sind, sondern wie in den meisten Fällen die denselben zu Grunde liegenden Ideen nur langsam reifen, durch die Arbeiten Vieler vorbereitet, durch Einen, manchmal auch durch Mehrere gleichzeitig ausgesprochen werden. Es wird ferner durch das Studium der Geschichte unser Autoritätsglaube vermindert, der oft dadurch schädlich wirkt, dass er einer originellen Entwicklung des Individuums hindernd in den Weg tritt.

Freilich lernen wir auch andererseits, dass die Theorien zur Fortentwicklung nothwendig sind und dass, wenn auch der reale Inhalt der Wissenschaft in den Thatsachen liegt, die wahre geistige Bedeutung derselben erst durch die, die einzelnen Beobachtungen verknüpfenden, Hypothesen gegeben wird, so dass der momentane Zustand eigentlich weit mehr in der Art der Erklärung der Beobachtungen als in diesen selbst liegt.

Jetzt, nachdem Sie die Gesichtspunkte kennen, welche ich bei dem gewählten Gegenstand für wesentlich halte, werden Sie begreifen, dass ich mein Augenmerk hauptsächlich den Theorien zuwende, und bei den wenigen Stunden, die ich darauf verwenden kann, nur diejenigen experimentellen Untersuchungen berücksichtige, welche zur Aufstellung oder zum Sturz allgemeiner Ansichten beitrugen.

Die ältere Geschichte unserer Wissenschaft ist in ausführlicher, vortrefflicher Weise von Hermann Kopp behandelt worden — ich beschränke mich deshalb auf die letzten hundert Jahre, auf die moderne Chemie oder, wenn Sie wollen, das Zeitalter der quantitativen Untersuchungen. Dabei kann ich aber nicht umgehen, Ihnen mit wenigen Worten eine Schilderung der Ansichten zu geben, welche vor Lavoisier die Chemie beherrschten.

Der Einfluss der Griechen auf Kunst und Literatur bei ihrem Erwachen nach mehrhundertjährigem Schlaf ist so bekannt, dass es uns nicht Wunder nimmt, wenn wir deren Ein-

wirkung auch in der Wissenschaft constatiren. Sie Alle, meine Herren, kennen die 4 Elemente des Aristoteles, nämlich Wasser, Erde, Feuer, Luft, die Repräsentanten der 4 Cardinaleigenschaften feucht, trocken, warm, kalt. Ich lege hier hauptsächlich Werth darauf, dem Feuer unter des Aristoteles Elementen zu begegnen, es als eine Materie betrachtet zu wissen; wie Sie in der Folge sehen werden, beziehen sich die ersten chemischen Theorien auf die Verbrennungserscheinungen, und die Phlogistontheorie wird Ihnen durchaus nicht wunderbar vorkommen, wenn Sie die Ansichten der Griechen und Römer genauer studiren. Schon bei diesen wird die Verbrennung als in einer Abscheidung der Feuermaterie bestehend angesehen, und Plinius betrachtete die leichte Verbrennbarkeit des Schwefels als Beweis für seinen grossen Gehalt an Feuermaterie.[1]) Später wurde der Schwefel selbst als Feuermaterie angenommen, und die Hypothese, dass alle Metalle Schwefel enthalten, stammt unstreitig von jener Ansicht her.

Diese wenigen Worte über die chemischen Theorien der Alten scheinen mir zu genügen, um Becher und seinen Schüler Stahl zu verstehen. Sie stützten sich mit ihren Ansichten auf die griechischen und römischen Philosophen, ähnlich wie wir in ihrem, dem 17. Jahrhundert, so viele Nachahmer griechischer Kunst finden.

Einen Unterschied freilich könnte man zwischen ihnen auch hervorheben, den nämlich, dass nur die Letzteren absichtlich und wissentlich in die Fusstapfen der Alten traten, während die Ersteren sich Gegner derselben nannten. So sagt Becher: „Ein guter Peripatetiker ist ein schlechter Chemiker". Die 4 Elemente des Aristoteles ersetzt er durch 3 andere: die glasartige, die brennbare und die merkurialische Erde.[2])

Es kommt mir hier nicht darauf an zu untersuchen, ob Becher, ob Stahl mehr über die Phlogistontheorie gedacht und gearbeitet hat, doch will ich nicht versäumen, Sie auf die grosse Bescheidenheit Stahl's aufmerksam zu machen, der

[1]) Kopp, Gesch. d. Chem. III, 102. — [2]) ibid. I, 179.

selbst sein eigenes Verdienst seinem Lehrer und Freunde Becher zu Gute kommen lassen wollte: „*Becheriana sunt quae profero*“ [3]) — solche Beispiele sind selten.

Die Anhänger der Phlogistontheorie betrachten die Verbrennung als in einer Zerstörung bestehend: „nur zusammengesetzte Körper können verbrennen“; sie enthalten alle ein gemeinschaftliches Prinzip, das Becher *terra pinguis*, Stahl Phlogiston nennt. Bei der Verbrennung entweicht dieses Prinzip und der andere Bestandtheil des Körpers bleibt zurück.

Diese Theorie wurde auf alle brennbaren Körper angewendet. So besteht den Ansichten Stahl's gemäss der Schwefel aus Schwefelsäure und Phlogiston, ein Metall aus seinem Metallkalk, wir würden sagen seinem Oxyd, und Phlogiston. Nach Stahl war der Schwefel mit Phlogiston nicht identisch, war aber wie bei Plinius reich an dem Verbrennungsprinzip, welches er im isolirten Zustand nicht kannte. Russ erschien als der an Phlogiston reichste Körper, als fast reines Phlogiston. Die Umwandlung des Metallkalks in das Metall gelang deshalb so gut beim Erhitzen mit Russ, da dieser sein Phlogiston an den Metallkalk übertrug, so dass wieder ein Metall entstand. Stahl verfolgte die Analogie der Erscheinungen zwischen Metallen und dem Schwefel bis zur Reduction, wie wir uns heute ausdrücken; in seinem *experimentum novum* zeigt er, wie man ein schwefelsaures Salz durch Kohle in Schwefelleber verwandeln kann, aus welcher der Schwefel durch eine Säure gefällt wird.

Die Phlogistontheorie war die Grundlage aller chemischen Betrachtungen während eines Jahrhunderts, doch werden wir uns überzeugen, dass während dieser Zeit der Begriff Phlogiston nicht immer seine erste Bedeutung behielt und somit die ganze Anschauungsweise sich änderte.

Stahl und seine nächsten Nachfolger verstehen wir sehr gut, wenn wir überall da, wo sie von einer Aufnahme von Phlogiston sprechen, einen Verlust an Sauerstoff annehmen und umgekehrt; ein phlogistisirter Körper ist für uns eine sauerstofffreie

3) Kopp, Gesch. d. Chem. I, 188.

oder -arme Substanz, kurz man darf vielleicht sagen, das Phlogiston ist negativer Sauerstoff.

Stahl entlehnte den Alten die Ansicht, dass die Verbrennung mit einer Zerstörung, einer Zersetzung, verbunden ist. Es muss uns dies mit Recht erstaunen, wenn wir hören, dass zu seiner Zeit Thatsachen bekannt waren, welche eine Gewichtsvermehrung bei der Verbrennung nachwiesen. Schon Geber, ein Alchemist des 8. Jahrhunderts, scheint solches für Zinn und Blei beobachtet zu haben und die chemische Literatur bis zu Stahl hat mehrere derartige Angaben aufzuweisen. Sehr interessant sind namentlich die Beobachtungen Jean Rey's, Mayow's und Hooke's und die von denselben daraus gezogenen Folgerungen, auf welche ich in der nächsten Vorlesung eingehen werde.

Soll es uns nicht mit Staunen erfüllen, wenn wir lesen, dass Becher und Stahl diese Versuche kannten, aber trotzdem ihre Ansichten bewahrten; dass sie die Gewichtsvermehrung für eine nur begleitende, unwesentliche Erscheinung hielten, und dass entweder die Autorität der Alten oder die Verbrennungserscheinung, die Flamme, welche für sie mit dem Begriff der Zerstörung zu innig verschmolzen ist, Grund genug war, Thatsachen zu vernachlässigen, welche ihr Gebäude hätten umstossen müssen? Sollen wir es aber nicht für noch wunderbarer halten, dass Boyle, einer der bedeutendsten Denker des 17. Jahrhunderts, ein Vorgänger Stahl's, der sich einen Bekenner der Baco'schen Schule nannte, der die Gewichtsvermehrung bei der Verbrennung aus eigener Erfahrung kannte, der wusste, dass Luft dazu nöthig war und die Beobachtung gemacht hatte, dass ein Theil der Luft bei der Verbrennung absorbirt wird; sollen wir uns nicht wundern, frage ich, dass Boyle sich nicht entscheiden konnte, ob die Schwefelsäure ein Bestandtheil des Schwefels, oder ob umgekehrt der Schwefel in der Schwefelsäure enthalten sei? [4])

Unter den Nachfolgern Stahl's finden wir freilich solche,

[4]) Kopp, Gesch. d. Chem. I, 166.

welche der Gewichtsvermehrung ihre Beachtung in grösserem Masse zuwandten. Namentlich spricht sich Lemery am Ende des 17. Jahrhunderts weitläufig darüber aus.[5]) Sein Glaube an die Existenz des Phlogistons bleibt dabei unerschüttert, doch wird jetzt die Verbrennung eine Art von Doppelerscheinung, sie bleibt eine Zersetzung, der verbrennende Körper scheidet sein Phlogiston ab, zugleich verbindet er sich aber mit einer ponderablen Feuermaterie. Lemery schöpft seine ponderable Feuermaterie an derselben Quelle, aus der Becher seine *terra pinguis* und Stahl sein Phlogiston entnommen hatte. Sie war eine neue Verwendung des Aristoteli'schen Elements Feuer. Dieses Doppelwesen — das Verbrennungsprinzip einerseits, die ponderable Feuermaterie andererseits — erklärt den Chemikern am Ende des 17. Jahrhunderts befriedigend und vollständig die Verbrennungserscheinung. Erschüttert werden diese Ansichten erst durch Newton, für den das Feuer keine besondere Substanz ist, sondern der darauf hinweist, dass jeder rothglühende, stark erhitzte Körper brennt, dass man also rothglühendes Eisen oder Holz Feuer nennen kann und dass die Substanzen mit Flamme brennen, welche viel Rauch ausgeben.

Als wirklich falsch erkannt wurde die Annahme der ponderablen Feuermaterie erst nach einem höchst interessanten Versuch von Boerhave, der Metallmassen kalt und glühend wog und ihr Gewicht in beiden Fällen identisch fand.[6]) — Die Erklärung der Gewichtsvermehrung ruft jetzt Meinungsverschiedenheiten unter den Chemikern des 18. Jahrhunderts hervor. Einige suchen wie Stahl dieselbe als eine unwesentliche zu vernachlässigende Erscheinung hinzustellen, andere dagegen und unter ihnen Boerhave nehmen eine Verbindung mit gewissen (salzigen) Theilen der Luft an und suchen auf diese Weise sich gleichzeitig Rechenschaft zu geben über die nothwendige Gegenwart der Luft bei der Verbrennung und die Gewichtsvermehrung. Bei Anderen wieder dient die Luft nur zur Aufnahme des ausgeschiedenen Phlogiston, der nach

[5]) Kopp, Gesch. d. Chem. III, 123. — [6]) ibid. III, 127.

ihnen aus einem Körper nicht entweichen kann, wenn er nicht einen anderen vorfindet, mit dem er sich verbindet. In der Mitte des 18. Jahrhunderts taucht dann auch die Ansicht auf, das Phlogiston sei negativ schwer, es sei absolut leicht. Für die Vertreter dieser Hypothese ist es natürlich, dass bei der Ausscheidung des Phlogiston das Gewicht vermehrt wird. Wieder andere, denen das Absolut leichte schwer zu denken ist, halten das Phlogiston für leichter als Luft, eine Ansicht, die namentlich von Guyton de Morveau vertreten wird.[7]) Seine Erklärung der Gewichtsvermehrung basirt auf dem Archimedi'schen Prinzip und spricht nicht gerade zu Gunsten der klaren Vorstellungsweise dieses berühmten Chemikers. Er sagt:[8]) „Bringen wir zwei ungefähr gleich schwere Bleikugeln unter Wasser an einer Wage ins Gleichgewicht und hängen dann an die eine Schale ein Stück Kork, einen Gegenstand, der leichter ist als Wasser, so wird diese Bleikugel in die Höhe steigen; sie wird also scheinbar leichter, obgleich wir ihr Gewicht offenbar vermehrt haben. Aehnliches gilt bei der Verbrennung; hier wiegen wir in Luft; das Metall, die Verbindung des Metallkalks mit Phlogiston erscheint leichter als der Kalk, weil das Phlogiston gerade wie der Kork spezifisch leichter als das Medium ist, in dem wir wiegen." — Ich kann bei Ihnen voraussetzen, dass Sie das Falsche der Betrachtungsweise erfassen und in dieser Beziehung sind Sie jedenfalls dem berühmten Macquer voraus, der dieser Erklärung seine Bewunderung nicht versagen konnte. — Schon Boyle hatte beobachtet, dass die Metallkalke spezifisch leichter sind als die Metalle, darauf nimmt Guyton keine Rücksicht!

Wie Sie bemerkt, habe ich mich nicht gescheut, die Widersprüche in der Phlogistontheorie, ihre Schwächen gegenüber einer einigermassen haltbaren Erklärung der Gewichtsvermehrung bei der Verbrennung hervorzuheben. Es wird Sie deshalb vielleicht wundern, wenn ich Ihnen jetzt sage, dass trotz dieser unklaren Vorstellungen, welche die Grundlage der chemischen Ansichten jener Zeit bildeten, unter den Phlogistikern

[7]) Kopp, Gesch. d. Chem. III, 150. — [8]) ibid. III, 149.

Männer waren, die an Fruchtbarkeit der Entdeckungen fast von keinem Anhänger der modernen Chemie übertroffen werden. Soll ich nicht daran eine allgemeine Lehre knüpfen dürfen? Werden Sie es ungerechtfertigt finden, wenn ich behaupte, dass falsche Theorien der Entwicklung der Wissenschaft nicht immer hinderlich sind, und wenn ich aufrecht zu halten wage, dass es besser ist, gewisse theoretische Grundlagen zu haben, selbst wenn sie nicht alle Thatsachen erklären, statt diese als einzige Errungenschaft der Wissenschaft hinzustellen? Freilich spielen die Thatsachen bei der Aufstellung und dem Sturz einer Theorie eine grosse Rolle, sie sollten eigentlich dabei allein massgebend sein, und wenn wir uns jetzt zum Untergang der Phlogistontheorie wenden, so ist es Zeit, dass wir die chemischen Kenntnisse und Arbeiten der Phlogistiker doch wenigstens im Allgemeinen berühren.

Ihr Wissen bestand namentlich in einer freilich unvollständigen Kenntniss der physikalischen und chemischen Eigenschaften einer Reihe von Körpern, die sich in der Natur vorfinden. Aus diesen hatten sie andere darstellen lernen, und ihr Streben ging nach Entdeckung neuer Substanzen und der Erkennung derselben. Wir finden deshalb schon eine erstaunliche Ausbildung der qualitativen Analyse, die wir hauptsächlich Bergmann verdanken, während die quantitative Methode fast ganz unbekannt ist. Natürlich, die theoretischen Grundlagen erlaubten nicht, den Gewichtsverhältnissen irgend einen Werth beizulegen.

Um Ihnen auch einen oberflächlichen Begriff der damals bekannten Körper zu geben, will ich einige davon anführen: Schwefel, Kohle, Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Zinn und Blei waren sicher schon den ältesten Völkern bekannt, die Entdeckung des Quecksilbers fällt in die griechische Zeit, dem Mittelalter gehört die von Antimon, Wismuth und Zink, der phlogistischen Zeit die von Arsen, Phosphor, Kobalt, Nickel, Platin etc. Scheele, der an Erfindungen reichste Phlogistiker, fand das Mangan und das Chlor. Die Metallkalke, wie wir sagen Oxyde, wurden von manchen Chemikern jener Zeit für untereinander identisch gehalten und ihre Verschiedenheiten durch Verunreinigungen er-

klärt.[9]) Von den Erden, welche nicht zu den Metallkalken gezählt wurden, kannten sie die Kalk-, Alaun- und Bittererde. Scheele entdeckte die Baryterde. Die Alkalien unterschieden sie in ätzende und milde (kohlensaure); die Pottasche war schon in der ältesten Zeit im Gebrauch; die Araber haben vielleicht die Darstellung des Kali aus Pottasche und Kalk kennen gelehrt; auch der Salpeter war gekannt und diente zur Bereitung des Schiesspulvers. Die Soda war schon von den Aegyptern zur Fabrikation des Glases benutzt worden,[10]) doch fand erst Stahl, dass das Kochsalz ein von dem Kali verschiedenes Alkali enthalte.

Unter den damals bekannten Säuren erwähne ich die Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Essigsäure, die Verwerthung des Königswassers verdanken wir arabischen Alchemisten. Scheele hat die Zahl der organischen Säuren bedeutend vermehrt; er fand die Blausäure, Aepfelsäure, Harnsäure, Milchsäure, Citronensäure, Kleesäure, Gallussäure; auch die Entdeckung der Flussspathsäure ist sein Verdienst. — Sie können sich jetzt schon einen Begriff von der Anzahl von Salzen machen, welche das phlogistische Zeitalter aufweisen konnte. Ich gehe hierauf nicht ein, sondern wende mich zur Kenntniss der Gase, die schon deshalb ein grösseres Interesse haben, weil sie zum Sturz der Phlogistontheorie führten.

Lange wurden alle Gasarten als identisch mit Luft betrachtet und diese selbst als ein Element aufgefasst; erst van Helmont in der Mitte des 17. Jahrhunderts glaubte an die Existenz verschiedener Gase. Von dieser Annahme bis zur Erkenntniss eines bestimmt von Luft verschiedenen Gases verflossen wieder fast hundert Jahre; die Schwierigkeit der Manipulation wird Ihnen dies verständlich machen. Die Ueberwindung der Hindernisse verdanken wir namentlich englischen Chemikern: Blake, Cavendish und Priestley. Der Erste untersuchte die Kohlensäure, die fixe Luft, er berichtigte die Ansicht über milde und ätzende Alkalien. Cavendish studirte die Eigenschaften des

[9]) Kopp, Gesch. d. Chem. III, 143. — [10]) ibid. IV, 27.

Wasserstoffs, Priestley endlich entdeckte den Sauerstoff, das Stickoxydul und Kohlenoxydgas, ferner das schwefligsaure, salzsaure, Ammoniak- und Fluorkieselgas.

Die Entdeckung des Sauerstoffs und die theoretische Umwälzung, die sich daran knüpft, werde ich in der nächsten Vorlesung näher beleuchten. Es soll jetzt noch Einiges über Cavendish's Untersuchung des Wasserstoffs gesagt werden, und namentlich will ich die Veränderung der herrschenden Phlogistontheorie erwähnen, welche dieser und einige andere Chemiker daraus ableiteten.

Cavendish bereitete seinen Wasserstoff aus Eisen, Zinn oder Zink durch Auflösen in Salzsäure, er studirte dessen physikalische Eigenschaften, nannte ihn *inflammable air* und constatirte seine gänzliche Verschiedenheit von Luft. Sich auf die Art seiner Darstellung stützend, erklärte er, ähnlich wie dies Lemery schon gethan hatte,[11]) denselben für identisch mit Phlogiston. Kirwan führte diese Ansicht weiter aus und stützte sich dabei auf die Beobachtung Priestley's, dass die Metallkalke durch Wasserstoff reducirbar seien.[12])

Die Phlogistontheorie in dieser neuen Gestalt beruht wesentlich auf folgenden Sätzen: Wird ein Metall mit einer verdünnten Säure behandelt, so zerfällt es in freies Phlogiston (Wasserstoff) und einen Metallkalk, der sich in der Säure auflöst. Ist die Säure concentrirt (Salpetersäure oder Schwefelsäure), so verbindet sich das Phlogiston mit der Säure, und es entsteht phlogistisirte Schwefel- oder Salpetersäure (schweflige oder salpetrige Säure). Sehr einfach war die Erklärung der Reduction der Kalke durch Wasserstoff; es fand dabei einfach eine Aufnahme und Verbindung mit Phlogiston statt, wodurch das Metall regenerirt wurde.

Diese Ideen, denen man eine gewisse Genialität nicht absprechen kann, wurden ziemlich allgemein von den Phlogistikern jener Zeit adoptirt. Es war der letzte Sonnenblick, der ihrer Theorie beschieden; derselbe Mann, der die Thatsachen fand,

[11]) Kopp, Gesch. d. Chem. III, 153. — [12]) ibid. I, 242.

welche ihre Aufstellung ermöglichten, lieferte bald darauf die Versuche, die den Sturz derselben nach sich zogen.

Die Phlogistontheorie in dem Cavendish-Kirwan'schen Sinne war übrigens leicht aus dem Felde zu räumen. Sie erklärte die Verwandlung der Metalle in ihre Kalke durch Säuren, welche anfing, der älteren Phlogistontheorie Schwierigkeiten zu machen, aber sie trägt den eigentlichen Verbrennungserscheinungen keine Rechnung mehr. — Wo war das Phlogiston, der Wasserstoff, bei der Verkalkung eines Metalls hingegangen? Eine frühere Behauptung Scheele's [13]), dass bei der Verbrennung von Schwefel in Luft, diese Phlogiston aufnehme und sich mit demselben verbinde, wodurch ihr Volumen verringert werde, war jetzt, wo die Eigenschaften des Phlogiston (des Wasserstoffs) bekannt waren, leicht zu widerlegen und dann blieb die Phlogistontheorie in ihrer neuen Bedeutung nicht mehr anwendbar auf die Klasse von Erscheinungen, zu deren Erklärung sie anfangs aufgestellt worden war.

Die Thatsachen, welche den Sturz dieser Theorie herbeiführten, mehrten sich von Jahr zu Jahr. Bayen fand 1774, wenige Monate vor der Entdeckung des Sauerstoffs, dass sich Quecksilberoxyd beim Erhitzen in Quecksilber verwandelt; wo kam das Phlogiston her, das zu diesem Uebergang nöthig war? Bayen verstand die Tragweite seines Versuchs und erklärte das Quecksilberoxyd als von den eigentlichen Metallkalken verschieden. Zugleich fand er, dass der Gewichtsverlust bei der Reduction des Quecksilberoxyds dem Gewicht der entstandenen Luft gleich sei. Wie wenig man im Allgemeinen auf eine so wichtige Thatsache gab, beweisen die Ansichten Macquer's, der annahm, dass mit der Oxydation und nachherigen Reduction eines Metalls ein Gewichtsverlust verbunden sein müsse. Noch später, als Lavoisier schon anfing gegen die Phlogistontheorie aufzutreten, meint Macquer, ihn habe die Nachricht besorgt gemacht, man habe wichtige Thatsachen gegen die Phlogiston-

13) Kopp, Gesch. d. Chem. III, 201.

theorie gefunden, jetzt aber, wo er sehe, dass es sich nur um Gewichtsverhältnisse handle, sei er wieder ganz ruhig.[14])

Andere dachten freilich anders und Tillet weist in einem Bericht an die französische Akademie im Jahre 1762, nachdem er die Gewichtszunahme bei der Bleiglättebildung aus metallischem Blei nochmals constatirt hatte, darauf hin, dass die Erklärung für diese auffallende Thatsache noch nicht gegeben sei, dass man aber hoffen dürfe, die nächste Zeit werde einen solchen Aufschluss bringen [15]).

Mit der Erkennung der Zusammensetzung des Wassers war meiner Ansicht nach die Phlogistontheorie nicht mehr zu halten und hätte sofort aufgegeben werden müssen, da schon eine andere Theorie vorhanden war, die mit allen Thatsachen im Einklange stand.

Dass wir noch nach 10 bis 15 Jahren Vertheidiger der Stahl'schen Ansichten finden, beweist, wie schwer es ist, herrschende Meinungen auszurotten, zeigt, wie wir Menschen von Natur aus conservativ sind und sollte uns dazu führen Alles aufzuwenden, um unseren Autoritätsglauben zu erschüttern. —

Besonders in Deutschland bedurfte es sehr langer Zeit, bis die Lavoisier'schen Ansichten durchdrangen. Unsere Vorfahren stiessen die aus dem revolutionären Frankreich kommenden Ideen leider zurück — sie bekämpften sie und erst spät lernten sie einsehen, was sie von sich gewiesen hatten.

[14]) Dumas, leçons 133. — [15]) Kopp, Gesch. d. Chem. III, 130.

Zweite Vorlesung.

Umwälzung der Ansichten über die Verbrennung. — Priestley. — Scheele. — Lavoisier. — Constanz der Materie.

Zwischen den Jahren 1774 und 1794 ward ein für die Chemie sehr wichtiger Kampf geführt; es galt die Befreiung von den Fesseln, welche die griechischen Philosophen den Denkern jener Zeit angelegt hatten; es galt, die Prinzipien der Baco'schen Lehre consequent durchzuführen; es handelte sich darum, das Experiment, die Beobachtung unter gewissen Bedingungen, als Grundlage aller theoretischen Folgerungen, aller geistigen Speculationen nicht nur anzuerkennen, sondern die Vorurtheile in Wirklichkeit abzustreifen, welche die Jahrhunderte lang befolgte Methode — die Speculation in den Vordergrund zu drängen und die Beobachtung, so gut es eben ging, in das aufgestellte System einzupassen — in den Köpfen jener Zeit erzeugt hatte.

Jene zwanzig Jahre zeichnen sich nicht nur durch eine Reihe glänzender experimenteller Untersuchungen aus, sondern sie haben hauptsächlich deshalb für die Chemie eine so universelle Bedeutung, weil sie zur Aufstellung und Anerkennung eines Prinzips führten, welches die Grundlage aller unserer chemischen Versuche bildet und welches mit unseren allgemeinen wissenschaftlichen Anschauungen in dem Grade verbunden ist, dass uns Abweichungen davon unbegreiflich erscheinen und wir nur mit grösster Anstrengung und äusserster Objectivität im

Stande sind, wissenschaftliche Abhandlungen zu verstehen, welchen diese Grundlage fehlt.

Obgleich unzählige Versuche mit diesem Prinzip der Unzerstörbarkeit der Materie im Einklang stehen, so müssen wir gerade bei der Annahme eines solchen Gesetzes, welches die Grundlage aller unserer wissenschaftlichen Speculationen bildet, doppelt vorsichtig sein. Wir dürfen uns auch hier nicht einem blinden Glauben anheimgeben; wir dürfen das Gesetz nicht als ein absolut Richtiges betrachten, und wenn es uns auch noch so schwer fällt, ein wissenschaftliches Gebäude ohne dasselbe zu construiren, so dürfen wir doch niemals vergessen, dass auch dieser Grundsatz, ebenso wie alle anderen Gesetze nur der Ausdruck der von uns beobachteten Thatsachen ist, dass allen unseren Beobachtungen Fehler anhaften und dass deshalb die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass spätere Jahrhunderte sogar dieses Prinzip verwerfen.

Einstweilen aber müssen wir das Gesetz als die höchste Errungenschaft der Chemie betrachten, als eine der festesten Säulen aller Naturwissenschaften, und wir datiren von der Zeit seiner Aufstellung eine neue Aera der Chemie, die moderne Chemie — unsere Chemie. Sie werden daher begreifen, wenn ich Ihre Aufmerksamkeit den Jahren, in welchen dieses Gesetz zum ersten Male ausgesprochen, zum ersten Male geprüft wurde, in ganz besonderer Weise zuwende, wenn ich manchmal in eine detaillirte Schilderung der Lavoisier'schen Versuche eingehe, aus welchen eben die Richtigkeit des Grundsatzes abgeleitet wurde.

Manche sind der Ansicht, dass der Entdeckung des Sauerstoffs, welche nicht zufällig in jene Zeit fällt, die reorganisirende Wirkung, die unsere Wissenschaft erfahren hat, zuzuschreiben ist — dem ist nicht so und den Beweis liefert die Geschichte der Chemie. Die Entdecker des Sauerstoffs waren Priestley und Scheele, der Reformator der Chemie Lavoisier. Ich kann der Versuchung nicht widerstehen, Ihnen zu zeigen, wie selbst nach der Entdeckung des Sauerstoffs, das Phlogiston noch aufrecht zu halten gesucht wurde, und wie die Entdecker

selbst, Priestley und Scheele, alle erdenklichen Anstrengungen machten, die überraschenden Eigenschaften des Sauerstoffs mit der niemals bewiesenen Existenz des Phlogiston in Einklang zu bringen.

Priestley entdeckte im Jahre 1774 das Sauerstoffgas; er isolirte und untersuchte es; ihm gehört die Priorität der Entdeckung. Wenige Monate später erschien Scheele's Publication über diesen Gegenstand, dessen Versuche erweislich unabhängig von denen Priestley's sind.[1]) Beide bedienten sich der ungefähr gleichen Bereitungsmethode. Sie erhielten das Gas aus Quecksilberoxyd, Braunstein, Mennige, Salpeter u. s. w. Auch Lavoisier hat eine Abhandlung über den Sauerstoff geschrieben, doch will man Beweise haben, dass er zu jener Zeit schon durch Priestley Kenntniss von der Existenz der Substanz gehabt habe. Darauf kommt es uns hier nicht an, wir wollen weder einzelnen Gelehrten Monumente errichten, noch haben wir im geringsten die Absicht, die erhabene wissenschaftliche Bedeutung eines Mannes dadurch herabzuziehen, dass wir seinen Charakter auf halbe Beweise hin verdächtigen. Die Persönlichkeit der Menschen gehört ihrer Zeit an, der Geschichte ihre Werke. Lavoisier hat begangene und nicht begangene Fehler mit seinem Leben zahlen müssen — seine Zeit hat ihn gerichtet, soll die unsere nicht mehr als Gerechtigkeit seiner Asche widerfahren lassen?

Was uns interessiren kann, sind die verschiedenen Auffassungen, welche dem Sauerstoffgas von seinen Entdeckern geworden sind.

Priestley, der Verehrer des Zufalls, der gern alle seine Resultate diesem seinem einzigen Führer verdanken will[2]), beschreibt ausführlich, wie er zufällig den Sauerstoff gefunden und dessen Eigenschaften studirt habe. Er erkennt, dass in diesem Gase die Verbrennung besser als in jedem anderen vor sich geht, nimmt auch an, dass die atmosphärische Luft die

[1]) Kopp, Gesch. d. Chem. I, 260. — [2]) Dumas, leçons de phil. chim. pag. 111.

Eigenschaft, Verbrennung und Athmung zu unterhalten, dem von ihm entdeckten Gase verdanke; er findet, dass dasselbe von Stickoxyd absorbirt wird, wodurch er ein Mittel erhält, die Quantitäten von Sauerstoff in Gasgemengen zu bestimmen — was aber schliesst er daraus, wie erklärt er diese Erscheinungen? Nach ihm muss, wenn eine Substanz verbrennt, ihr Phlogiston sich ausscheiden können[3]. Damit aber dies geschehe, muss das Phlogiston einen anderen Körper vorfinden, mit dem es sich verbindet. In Luft ist Verbrennung möglich; Luft kann daher Phlogiston aufnehmen, aber nur bis zu einem gewissen Grade, denn nach einiger Zeit wird sie unfähig, die Verbrennung weiter zu unterhalten, sie ist dann mit Phlogiston gesättigt. — In dem von Priestley entdeckten Sauerstoffgase verbrennen die Körper besser als in Luft, es ist dephlogistisirte Luft, welchen Namen Priestley für den neuen Körper vorschlägt: von Phlogiston befreite Luft, die zur Aufnahme desselben besser geeignet ist, als gewöhnliche Luft. Stickstoff dagegen, der zurückbleibt, nachdem der Sauerstoff der Luft absorbirt ist, von dem Priestley weiss, dass er weder Verbrennung noch Athmung unterhält, ist mit Phlogiston gesättigte, phlogistisirte Luft. Für Priestley war die Existenz des Sauerstoffs durchaus kein Grund gegen die Annahme des Phlogiston, welche er bis zum Ende seines Lebens vertheidigt. So sehen wir ihn noch im Anfang dieses Jahrhunderts, als schon die meisten Chemiker die Phlogistontheorie aufgegeben hatten, aus Amerika, wohin er sich seiner religiösen Grundsätze wegen geflüchtet hatte, Briefe an die französische Akademie richten, worin er um Widerlegung seiner Ansichten bittet[4]. Diese war nicht schwer zu geben, und wenn sie ihm auch von der französischen gelehrten Gesellschaft versagt wurde, so dürfen wir nicht vergessen, das Fehlerhafte seiner Betrachtungsweise zu berücksichtigen.

„Verbrennt ein Körper in Luft, so wird diese phlogistisirt"

[3]) Kopp, Gesch. d. Chem. I, 242. — [4]) Dumas, leçons de phil. chim. pag. 115.

— verbrennen wir Phosphor, so erhalten wir feste Phosphorsäure (oder phosphorige Säure) und Stickstoff, die phlogistisirte Luft bleibt zurück. Verbrennen wir aber eine Kerze oder Kohle, so erhalten wir ein mit Kohlensäure gemengtes Stickgas, das theilweise durch Alkali absorbirbar ist, also eine phlogistisirte Luft von anderen Eigenschaften als vorher. Verbrennen wir Phosphor in dephlogistisirter Luft, so bleibt gar Nichts zurück — die phlogistisirte Luft verschwindet. — Sie sehen die Widersprüche, zu welchen das Priestley'sche System führen musste, wenn man es auf die damals bekannten Thatsachen anwandte. Priestley erkannte dies nicht, weil seine chemischen Kenntnisse im Allgemeinen gering waren [5]), weil er auf von Anderen gefundene Resultate keinen Werth legte und weil er überhaupt einmal gefasste Ideen mit der zähesten Hartnäckigkeit vertheidigte.

Was nun waren Scheele's theoretische Ansichten, wie fasste er das Sauerstoffgas auf? Scheele, das Ideal aller rein experimentellen Chemiker, der Entdecker unzähliger Körper, ein Mann, der mit den geringsten Mitteln die schwierigsten Untersuchungen ausführte, der die Gabe des Beobachtens im höchsten Grade besass, so dass man ihm bei seiner grossen Zahl von Arbeiten kaum einen Fehler nachweisen kann; Scheele, der nicht, wie dies heute noch den besten und tüchtigsten Beobachtern begegnet, die Hälfte der Dinge übersieht, sondern die Fülle der Erscheinungen auffasst, sie zergliedert und für den jeder neue Versuch eine Fundgrube enormer Entdeckungen wird — welch geistigen Fortschritt brachte er unserer Wissenschaft?

Nur einen sehr geringen, muss ich leider erwiedern. Seine allgemeinen Ideen sind so verworren, dass ich mich nur ungern der Aufgabe unterziehe, Ihnen davon einen Begriff zu geben.

Scheele hat seine Ansichten namentlich in einem kleinen Werke über „Luft und Feuer" niedergelegt. Es ist hauptsächlich deshalb so schwer, sich von seinen Ansichten Rechenschaft zu geben, weil die Grundlage derselben, das Phlogiston, eine

5) Kopp, Gesch. d. Chem. I, 239.

unbekannte Substanz ist, der er alle möglichen Eigenschaften beilegen konnte, so dass man in Versuchung kommt, sie bald mit einem uns bekannten Elemente zu identificiren, bald aber auch, sie dem von den Physikern als Aether bezeichneten Medium an die Seite zu stellen. So scheint es manchmal, als ob Scheele der Cavendish-Kirwan'schen Hypothese huldige und unter Phlogiston Wasserstoff verstehe [6]), doch stimmt dies wieder mit vielen anderen Anschauungen dieses Chemikers nicht überein. Im Allgemeinen ist für ihn das Phlogiston eine feine, wenig wiegende Substanz, von der er voraussetzt, dass sie die Gefässwände durchdringen kann. Den Sauerstoff betrachtet er als Verbindung von Wasser mit einer hypothetischen salinischen Materie [7]), in welcher Verbindung nach ihm nur wenig Phlogiston enthalten ist. Bei der Verbrennung tritt das Phlogiston des verbrennlichen Körpers mit der hypothetischen Substanz des Sauerstoffs als Wärme und Licht aus; zurück bleibt der andere Bestandtheil des verbrennlichen Körpers — Metallkalk z. B., — verbunden mit dem Wasser des Sauerstoffs. Der Wasserstoff ist für Scheele fast reines Phlogiston, das aber geringe Mengen jener hypothetischen (Wärme-) Substanz enthält, die auch im Sauerstoff vorhanden ist. Wird Wasserstoff mit Sauerstoff verbrannt, so scheidet sich aus letzterem das Wasser aus und zu dem Wasserstoff, der Verbindung von Phlogiston mit wenig Wärmesubstanz, tritt die Wärmesubstanz des Sauerstoffs und bildet dann Wärme und Licht. Man brauchte also zu dem Wasserstoff nur noch von jener hypothetischen Substanz hinzuzufügen, um ihn in Wärme und Licht zu verwandeln. —

Scheele's Ideen stehen im Widerspruch mit allen Gewichtsverhältnissen, um die er sich gar nicht kümmerte, da er von der Wage niemals Anwendung gemacht hat; nach seinen Ansichten müsste der Metallkalk z. B. weniger wiegen als das Metall plus dem verbrauchten Sauerstoff, da ja das Phlogiston des ersteren mit der Wärmesubstanz des letzteren verbunden als Wärme und Licht entweicht. Es stand eben die Annahme der

[6]) Kopp, Gesch. d. Chem. I, 262. — [7]) ibid. I, 261.

ponderablen Wärmesubstanz mit den früheren Versuchen von Boerhave, die ich schon in der letzten Vorlesung anführte, im Widerspruch, so dass Scheele's theoretische Ansichten sich mehr an diejenigen wandten, welche Stahl's Lehre um jeden Preis halten wollten, als an die, welche frei von Vorurtheilen eine Erklärung der beobachteten Thatsachen wünschten. Ich verlasse dieselben um so lieber, als ich mich jetzt zu den Ideen und Anschauungen Lavoisier's wenden will, welche Jedem zugänglich und verständlich sind, da sie die Grundlage der heutigen Chemie bilden.

Sie werden nicht von mir verlangen, dass ich Ihnen alle Arbeiten dieses genialen Forschers aufzähle und beschreibe; es übersteigt dies die Forderungen, die man an einen geschichtlichen Ueberblick, wie ich ihn zu geben beabsichtige, machen kann; andererseits verdient aber die Bedeutung des Mannes, den wir vor Augen haben, dass ich ihn von seinen Zeitgenossen gesondert behandle.

Was seine Arbeiten über die der anderen Chemiker seiner Zeit stellt, ist die Berücksichtigung der quantitativen Verhältnisse, welche bei ihm zu entscheidenden Kriterien der Erscheinungen werden. Schon vor Lavoisier, und ich rufe dies absichtlich in Ihr Gedächtniss zurück, hatten Rey und nach ihm Mayow und Hooke ihr Augenmerk auf die Gewichtsvermehrung bei der Verbrennung gerichtet. Diese Chemiker, welche alle noch vor der Aufstellung der Phlogistontheorie lebten, gaben schon die richtige Erklärung dieser Thatsache[8]; sie schrieben dieselbe der Verbindung des verbrennlichen Körpers mit einem Bestandtheile der Luft zu. Namentlich Jean Rey sucht dies in seinen „*Essais sur la recherche de la cause pourquoi l'étain et le plomb augmentent de poids quand on les calcine*“ durch eine Folge von logisch aneinandergereihten Sätzen nachzuweisen. Wie wenig übrigens diese Ansichten damals verstanden wurden, wie wenig sicher sie bewiesen waren, zeigt die Aufstellung der

[8]) Kopp, Gesch. d. Chem. III, 131.

Phlogistontheorie, die in jene Zeit fällt, zeigt die Anerkennung, welche dieselbe gefunden hat.

Trotzdem kann man für Lavoisier nicht die Priorität der Erklärungsweise des Verbrennungsprocesses in Anspruch nehmen; er hat jedoch seine Ansichten nicht von jenen Chemikern erhalten, deren Werke nur wenig verbreitet und nicht beachtet worden waren. Was aber Lavoisier über dieselben stellt, ist, dass er nicht nur wie sie eine Idee aussprach, welche als Erklärung einiger Erscheinungen benutzt werden konnte, sondern dass er die Allgemeinheit des Princips von der Constanz der Materie durch eine Reihe glänzender Untersuchungen, die Wage in der Hand, rechtfertigte und so bewies, dass er nicht nur ein speculativer Kopf war, der einmal richtig gerathen, sondern dass er ein wissenschaftlicher Denker und Arbeiter gewesen, der seine Ansichten durch geistreich ausgedachte Versuche controllirte und aus diesen wieder neue Ideen schöpfte.

Man kann nicht behaupten, wenigstens habe ich es aus Lavoisier's Werken nicht herauslesen können, dass er das Princip von der Unzerstörbarkeit der Materie als ein Axiom aufstellt; es gereicht seiner wissenschaftlichen Bedeutung zur Ehre, dass er dies nicht gethan hat. Er hat aber die Wahrheit dieses Gesetzes gefühlt, warum sonst hätte er sich zu seiner ersten Arbeit „Ueber die Verwandlung des Wassers in Erde" eine Wage construiren lassen, die Alles an Feinheit übertraf, was man damals bei solchen Instrumenten kannte, eine Wage, deren Gebrauch den Chemikern jener Zeit sehr fern lag. Er hat die Wahrheit dieses Princips gefühlt, aber er spricht es nicht aus — der Versuch, nicht Worte beweisen und so hält er damit zurück bis zu einer passenden Gelegenheit, wie er mit dem Angriff auf die Phlogistontheorie zurückgehalten hat, bis er sah, dass der Moment gekommen sei, wo er mit einem Schlage jenes nur noch durch vermoderte Vorurtheile gehaltene Kartenhaus umwerfen konnte. So finden wir denn in seinen Werken nur hie und da, wo es sich für ihn darum handelt, sofort Gründe für eine Ansicht beizubringen, zu deren Stütze die nöthigen Versuche noch nicht vollendet sind, seine Ideen über diesen

fundamentalen Satz ausgedrückt; z. B. in seiner ersten Abhandlung über die Zusammensetzung des Wassers, das er aus Wasserstoff und Sauerstoff bestehend findet und wo er gern nachweisen möchte, dass das aus diesen Gasen entstehende Wasser dem Gewichte nach gleich sei der Summe der Gewichte von Wasserstoff und Sauerstoff, was er damals noch nicht durch das Experiment festgestellt hatte. Dort meint er, dass dies von selbst folge, da ja das Ganze nothwendig seinen Theilen gleich sein müsse [9]), und bei dieser Verbrennung Nichts entstehe als Wasser. Es handelte sich nämlich damals um die Priorität dieser Entdeckung, welche man nicht mit Unrecht Cavendish und nicht Lavoisier zuschreibt; Letzterer, der während seiner Versuche, oder wie Blagden behauptet [10]), schon vorher Kenntniss von Cavendish's Arbeit erhält, beeilt sich, seine Resultate zu publiciren, und so erlangen wir Kunde von einem Grundsatze, der ihm längst klar war, den aber nur die wenigsten Chemiker sofort adoptirten. Später drückt sich Lavoisier noch bestimmter aus. Er sagt: „Man kann die angewandten Substanzen und die erhaltenen Producte in eine algebraische Gleichung bringen, aus der man, wenn ein Glied unbekannt ist, dieses berechnen kann“ [11]). Es ist dies die erste Idee zu jenen Gleichungen, von denen Sie täglich Gebrauch machen.

Doch greifen wir dem Entwicklungsgange dieses grossen Denkers nicht vor, verfolgen wir ihn, wenigstens im Allgemeinen von seinen ersten Versuchen an — man kann wohl sagen, dass seine Entwicklung die der Chemie jener Zeit ist.

Lavoisier's erste Arbeit behandelt die Verwandlung des Wassers in Erde [12]); er zeigt die Unrichtigkeit dieser damals allgemein verbreiteten Annahme. Interessant ist es, ihn bei diesem Versuche zu verfolgen. Er schliesst eine gewogene Menge Wasser in ein Glasgefäss ein, welches damals unter dem Namen Pelican bekannt war und so beschaffen ist, dass eine Röhre, die oben an den Hals angeschmolzen ist, in den Bauch des Ge-

[9]) Lavoisier, Oeuvres II, 339. — [10]) Crell, Annalen I, 58. — [11]) Dumas, leçons de phil. chim. 157. — [12]) Lavoisier, Oeuvres II, 1.

fässes zurückführt. Er wiegt dasselbe leer und mit Wasser gefüllt, wiegt sogar das Ganze, nachdem er die eine Oeffnung durch einen Glasstöpsel verschlossen hat und destillirt dann das Wasser während 100 Tagen; die Bildung von Erde beginnt schon nach einem Monat, doch fährt er mit der Destillation fort, bis ihm die gebildete Menge genügend erscheint. Nun wiegt er den Apparat von Neuem; er findet ihn ebenso schwer wie vorher, woraus er schliesst, dass keine Feuermaterie eingedrungen sei; denn sonst, meint er, müsse das Gewicht vermehrt worden sein. Er öffnet nun, wiegt das Wasser mit der Erde, findet das Gewicht erhöht, das des Glases aber vermindert. Dies führt ihn dazu, anzunehmen, dass das Glas durch das Wasser angegriffen werde und dass die Erdbildung keine Verwandlung, sondern eine Zersetzung sei. Seine Folgerungen schliessen sich genau den Versuchen an, doch lässt er sich nicht blind von ihnen leiten. So findet er die Zunahme des Wassers um einige Gran grösser, als die Abnahme des Glasgewichts. Ein Anderer hätte vielleicht daraus auf die Entstehung von Materie geschlossen; Lavoisier erklärt es aber für einen Versuchsfehler, und so gewagt diese Ansicht für jene Zeit auch ist, so zeigt sie andererseits, dass er von tiefen Ideen geleitet wird und seine Versuche zu kritisiren versteht, denn alle späteren Forschungen haben die Richtigkeit dieser Annahme bestätigt.

Scheele[13]) seinerseits war ungefähr zur selben Zeit mit ähnlichen Versuchen beschäftigt und gelangt zu den gleichen Resultaten; aber wie verschieden ist die Art, in welcher der schwedische Chemiker das Experiment anstellt! Er analysirt die Erde und findet, dass sie aus denselben Substanzen besteht, wie das Glas, in welchem das Wasser erhitzt worden war.

Eine spätere Abhandlung Lavoisier's behandelt die Gewichtsvermehrung bei der Verbrennung; schon im Jahre 1772 reicht er der französischen Akademie ein versiegeltes Papier ein, worin er nachweist, dass die Verbrennungsproducte von Phosphor und Schwefel schwerer als diese sind, was er einer Absorption von

[13]) Dumas, leçons p. 129.

Luft zuschreibt — von Luft, denn der Sauerstoff war noch nicht entdeckt [14]). Bei der Untersuchung über die Verkalkung des Zinns [15]) lässt er diese in einem geschlossenen Apparat vor sich gehen, den er vorher und nachher wiegt, ohne eine Aenderung zu bemerken, woraus er wieder folgert, dass keine Feuermaterie aufgenommen worden sei; ferner zeigt er, dass das Metall an Gewicht ebenso viel zugenommen, wie die Luft verloren habe.

Da wird der Sauerstoff entdeckt — Lavoisier wiederholt die Versuche Priestley's und Scheele's; aber durchaus abweichend sind seine Folgerungen von denen der beiden anderen Chemiker. Er ist vorbereitet auf diese Entdeckung und wenn Priestley zugibt, dass er dieselbe nur zufällig gemacht habe, so müssen wir behaupten, dass Lavoisier sie im Laufe seiner Untersuchungen nothwendig hätte machen müssen. Er erkennt sogleich den Sauerstoff als den Theil der Luft, der sich bei der Verbrennung mit dem verbrennlichen Körper verbindet; er nennt ihn „*air éminemment pur*“; zeigt in derselben Abhandlung, dass die fixe Luft eine Verbindung sei von Kohle mit dieser reinen Luft und dass letztere auch im Salpeter enthalten sei [16]).

Einige Zeit später, im Jahre 1777, stellt er dann eine vollständige Verbrennungstheorie auf [17]). Er sagt:

1) Es entwickelt sich bei jeder Verbrennung Wärme und Licht.

2) Die Körper brennen nur in reiner Luft (*air éminemment pur*).

3) Diese wird bei der Verbrennung verbraucht, und die Gewichtszunahme des verbrennlichen Körpers ist gleich der Gewichtsabnahme der Luft.

4) Der verbrennliche Körper wird gewöhnlich durch seine Verbindung mit der reinen Luft in eine Säure verwandelt, die Metalle dagegen in Metallkalke.

Diesen letzteren Satz, der später, wenn wir von Säuretheorien handeln, von Bedeutung wird, sucht Lavoisier in einer

[14]) Lavoisier, Oeuvres II, 103. — [15]) ibid. II, 105. — [16]) ibid. II, 125. — [17]) ibid. II, 226.

Abhandlung über die Zusammensetzung der Salpetersäure auch für diese nachzuweisen [18]). Er zeigt dort den Gehalt derselben an Sauerstoff, während er den an Stickstoff nicht kennt, welchen erst einige Jahre später Cavendish dadurch entdeckte, dass er elektrische Funken durch Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff schlagen liess [19]).

Lavoisier stellt damals zusammen, wie die Kohlensäure aus Kohlenstoff und Sauerstoff, die Schwefelsäure aus Schwefel und Sauerstoff, die Phosphorsäure aus Phosphor und Sauerstoff, die Salpetersäure aus *„air nitreux“* und Sauerstoff bestehe; er zeigt ferner, wie man durch Behandlung des Zuckers mit Salpetersäure, also durch Zuführung von Sauerstoff eine Säure erhalte, und schliesst daraus, dass Priestley's dephlogistisirte Luft das sauermachende Princip (Principe acidifiable — principe oxygine) enthalten müsse [20]). Er betrachtet von nun an alle Säuren aus einer Base, einem Radical und diesem principe oxygine bestehend. Seine „air pur“ dagegen enthält neben diesem sauermachenden Princip noch die *„matière de chaleur“*.

Sie werden sich vielleicht wundern, auch Lavoisier von einer Feuermaterie sprechen zu hören. Es ist dies ein Wort, das er später durch „calorique“ ersetzt und dessen Bedeutung ich Ihnen verständlich machen will.

Die *„matière du feu“* hat kein Gewicht. Lavoisier zeigt dies, indem er Phosphor in verschlossenen Gefässen verbrennt, wobei Wärme frei wird, aber kein Gewichtsverlust stattfindet [21]); ausserdem lässt er Wasser in geschlossenen Räumen gefrieren. Er weiss aus eigenen Versuchen, dass dabei Wärme austritt, da er aber keine Gewichtsabnahme beobachtet, so hält er sich für berechtigt anzunehmen, dass die Wärme Nichts wiegt. Einen besseren Begriff von dem, was Lavoisier *„matière du feu“* nennt, werden Sie erhalten, wenn ich Ihnen seine Ansichten über die Constitution der Materie gebe, die ich seinen „Réflexions sur le phlogistique“ entnehme [22]). Nach ihm bestehen

18) Lavoisier, Oeuvres II, 129. — 19) Kopp, Gesch. d. Chem. III, 231. — 20) Lavoisier, Oeuvres II, 248. — 21) ibid. II, 619. — 22) ibid. II, 623.

die Körper aus kleinen Theilchen, die sich nicht berühren, da sonst eine Verminderung des Volumens durch Kälte nicht erklärt werden kann [23]); zwischen den Theilchen befindet sich der Wärmestoff. Je wärmer ein Körper ist, desto mehr Wärmestoff enthält er. Dass übrigens die Körper bei gleicher Temperaturzunahme nicht gleich viel Wärmestoff aufnehmen, hat Lavoisier in den mit Laplace gemeinschaftlich ausgeführten Untersuchungen über die specifische Wärme verschiedener Körper nachgewiesen [24]), auf welche Versuche ich hier ebenso wenig wie auf die über Verbrennungswärme [25]) eingehen kann. Lavoisier weiss, dass Eis durch Zuführung von Wärme zuerst in Wasser, dann in Dampf verwandelt wird. In den Gasen ist daher am meisten Wärmestoff. So ist es zu verstehen, wenn er sagt, dass seine „*air éminemment pur*“ aus dem sauermachenden Princip und Wärmestoff bestehe. Bei der Verbrennung verbindet sich das erstere mit dem verbrennlichen Körper und der Wärmestoff wird frei. Er erzeugt Wärme und Licht.

Noch klarer werden Ihnen Lavoisier's Ansichten in Bezug auf diesen Wärmestoff werden, wenn ich Ihnen die Ideen mittheile, die er sich von der bei der Verbrennung freiwerdenden Wärme macht; wir finden ihn hier oft in Uebereinstimmung mit den Grundsätzen der mechanischen Wärmetheorie. Er sagt [26]): „Verbrennt ein fester Körper (Phosphor) in einem Gase (Sauerstoff) und ist das Verbrennungsproduct (Phosphorsäure) fest, so erklärt sich die freigewordene Wärme aus der Verdichtung, welche das Gas erfahren hat, um fest zu werden.“ Ist das Verbrennungsproduct gasförmig (Kohlensäure), so sucht Lavoisier die aufgetretene Wärme aus der Aenderung der specifischen Wärme abzuleiten. Im Allgemeinen stellt er auf, dass die Verbrennungswärme dann am grössten sein müsse, wenn sich zwei Gase zu einem festen Körper verbinden. — In welch richtiger Weise er diese Grundsätze zu verwerthen wusste, zeigt sich bei seiner Erklärungsweise der

[23]) vergl. auch Lavoisier, Traité de Chim. p. 1. etc. — [24]) ibid. II, 289. — [25]) ibid. II, 318 u. 724. — [26]) ibid. Oeuvres II, 647.

Kälte, hervorgebracht durch Lösung von Salzen in Wasser. Lavoisier nimmt wie wir an, dass es die Veränderung des Agregatzustandes sei, welche den Wärmeverbrauch herbeiführe [27]). Er zeigt andererseits, wie die Wärmemenge, welche beim Mischen von Schwefelsäure mit Wasser frei wird, von einer Volumverminderung begleitet ist und wie das Maximum Beider zusammenfällt, wo also Theorie und Versuch harmoniren.

Doch vertiefen wir uns nicht zu sehr in diese Ansichten, die wenigstens theilweise der Physik angehören, und kehren wir zurück zu den rein chemischen Arbeiten.

Lavoisier ist ein Anhänger der Boyle'schen Definition von Element [28]), der wir heute noch treu geblieben sind. Element ist für ihn jede Substanz, die noch nicht weiter zerlegt werden konnte [29]). So betrachtet er zuerst die Metalle als Elemente. In einer langen Abhandlung [30]) bekämpft er die herrschende Ansicht, welche in den Metallen Phlogiston annahm. Diese interessanten Erörterungen, welche die Vernichtung des früheren Systems enthalten, erscheinen erst gegen das Ende seiner kurzen und glänzenden wissenschaftlichen Laufbahn; im Anfang fehlte ihm die Erklärung für eine Reihe von Erscheinungen, welche mit der Kirwan'schen Phlogistontheorie im Einklang standen. Ich meine das Verhalten der Metalle gegen Säuren, der dabei auftretende Wasserstoff und die mit diesem von Priestley ausgeführten Reductionen. Erst nachdem die Zusammensetzung des Wassers durch Cavendish und später durch Lavoisier selbst ermittelt worden war, kommt Laplace auf die Idee, wie Lavoisier erzählt [31]), dass bei der Auflösung der Metalle durch Säuren Wasser zersetzt, der Wasserstoff also aus dem Wasser entwickelt werde, während sich der Sauerstoff desselben mit dem Metall zu einem Oxyd verbinde. Auch die Reductionserscheinungen werden jetzt klar; es verbindet sich der Wasserstoff mit dem Sauerstoff des Metalloxyds zu Wasser, und das Metall bleibt zurück. Lavoisier sucht alle diese Sätze

27) Lavoisier, Oeuvres II, 654. — 28) Kopp, Gesch. d. Chem. II, 275. — 29) Nomenclature chim. 16. — 30) Lavoisier, Oeuvres II, 623. — 31) ibid. II, 342.

durch eine Reihe vortrefflicher Versuche zu beweisen; namentlich sind seine Untersuchungen über die Zersetzung des Wassers äusserst interessant [32]). Er leitet Wasserdämpfe über gewogene glühende Eisenspäne und fängt den Wasserstoff in einem Eudiometer auf. Auch hier wiegt er Alles: das Wasser, die Zunahme des Eisens und den Wasserstoff. Auf diese Weise gelingt es ihm, die quantitative Zusammensetzung des Wassers zu finden, und diese bildet zusammen mit der Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung der Kohlensäure, welche er etwas später ermittelt [33]), den Ausgangspunkt seiner Arbeiten über die organische Analyse [34]).

Lassen Sie mich in Bezug auf diese Versuche wenigstens Einiges anführen. Wenn auch die gefundenen Zahlen nicht sehr genau sind, so sind doch die Methoden so wichtig, dass ich sie nicht mit Stillschweigen übergehen kann.

In eine Glocke, die ein gemessenes Sauerstoffvolumen enthält und über Quecksilber steht, bringt Lavoisier ein gewogenes Stück Kohle in einer Schale, in der sich ausserdem eine Spur Phosphor und Zunder befindet. Durch ein gebogenes glühendes Eisen entzündet er den Phosphor, der die Verbrennung auf den Zunder und schliesslich auf die Kohle überträgt. Nachdem diese erloschen, nimmt er die Schale heraus, wiegt zurück und findet so die Menge der verbrannten Kohle. Er misst dann das Gasvolumen in der Glocke, absorbirt die gebildete Kohlensäure durch Kali und misst von Neuem. Auf diese Weise erhält er die Volumina der gebildeten Kohlensäure und des zur Verbrennung verbrauchten Sauerstoffs, also alle Daten, um die Zusammensetzung der Kohlensäure zu berechnen.

Diese benutzt er zur Ausführung der Analyse organischer Körper, wie Weingeist, Oel und Wachs. Schon früher hatte er sich überzeugt, dass sich bei der Verbrennung dieser Substanzen nur Wasser und Kohlensäure bilden, woraus er ganz richtig schloss, dass sie nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten. Zur Bestimmung ihrer quantitativen Zusammen-

32) Lavoisier, Oeuvres II, 360. — 33) ibid. II, 403. — 34) ibid. II, 586.

setzung bedient sich Lavoisier eines ähnlichen Apparats wie der oben angedeutete. Unter die Glocke bringt er z. B. eine Weingeistlampe, die er vorher und nachher wiegt; er bestimmt ausserdem die Menge der gebildeten Kohlensäure und des verbrauchten Sauerstoffs, aus welchen er die Zusammensetzung des Alkohols berechnen kann.

Ich will hiermit die Betrachtungen über Lavoisier's Arbeiten schliessen. Es war nur eine oberflächliche Würdigung seiner Verdienste, die ich Ihnen geben konnte. Erst durch ein eingehendes Studium seiner Werke können Sie sich einen vollständigen Begriff seiner Bedeutung machen, können Sie verstehen lernen, was unsere Wissenschaft seinem erhabenen Geiste zu verdanken hat. Einzelne Gebiete seiner Thätigkeit habe ich nicht einmal erwähnt, so z. B. die Arbeiten über Respiration, worüber ich noch einige Worte bemerken will. Schon Priestley wusste, dass Sauerstoff zur Athmung nothwendig ist[35]). Lavoisier zeigte, wie derselbe in den Lungen zur Kohlensäure- und Wasserbildung benutzt wird, und wie dieser Vorgang, den er mit Recht einem Verbrennungsprocesse an die Seite stellt, dem Menschen die zu seiner Existenz nöthige Wärme liefert[36]). Er weist nach, dass die ausgeathmete Kohlensäure ihren Kohlenstoff aus dem Blute, aus dem Menschen selbst nimmt, dass wir uns also gewissermassen durch den Athmungsprocess selbst verbrennen und uns verzehren würden, wenn wir nicht durch unsere Nahrung das wieder ersetzten, was wir verbrannt haben. Da er nun ferner durch besondere Versuche findet, dass bei angestrengter Thätigkeit die Athmung erhöht, also der Verbrauch an Kohlenstoff vermehrt wird, so gelangt er zu dem Schlusse, dass der arme und deshalb zur Arbeit gezwungene Mensch mehr Kohlenstoff verbraucht, als der reiche Faullenzer, dass aber der letztere, durch eine unglückliche Art der Vertheilung der Güter, seinen geringeren Verbrauch durch bessere Nahrung viel eher ersetzen kann, als der arme Arbeiter. Er fordert deshalb die Gesellschaft auf, durch ihre Institutionen diesem Uebelstande ab-

[35]) Kopp, Gesch. d. Chem. I, 240. — [36]) Lavoisier, Oeuvres II, 331.

zuhelfen, das Loos der armen Klasse zu verbessern und auf diese Weise die Ungleichheiten, welche scheinbar in der Natur begründet sind, so weit als möglich auszugleichen. Er schliesst diese geistreiche Abhandlung mit den Worten[37]):

„Es ist nicht unumgänglich nothwendig, Beamter des Staats zu sein und sich bei der Organisation desselben zu betheiligen, um die Dankbarkeit der Menschen zu verdienen und seinem Vaterlande den Tribut zu zahlen.

Auch der Naturforscher kann von seinem Laboratorium aus patriotische Functionen ausüben; er kann durch seine Arbeiten die mannigfaltigen Uebel und Krankheiten der Menschheit vermindern, ihren Wohlstand und ihr Glück erhöhen, und wenn es ihm auch nur gelänge, durch irgend einen neuen Weg, den er der Wissenschaft bahnt, das mittlere Lebensalter der Menschen um einige Jahre, ja nur um einige Tage zu verlängern, so darf er hoffen, ein Wohlthäter des Menschengeschlechts genannt zu werden.“

Seine Zeit hat ihm seine Bemühungen schlecht gelohnt. — Vier Jahre später, 1794, wurde er auf Befehl des Revolutionscomité guillotinirt.

37) Lavoisier, Oeuvres II, 703.

Dritte Vorlesung.

Chemische Nomenclatur. — Verwandtschaftstafeln. — Berthollet's Ansichten. — Streit über constante Zusammensetzung.

Sie werden jetzt verstehen, warum man von Lavoisier eine neue Aera datirt und ihn als Reformator der Chemie bezeichnet; denn was waren die theoretischen Ansichten vor ihm und was waren sie bei seinem Tode? Er erlebte noch den Triumph, seine Ideen wenigstens in Frankreich allgemein anerkannt zu sehen, und auch in England und Deutschland, wo seine Werke übersetzt wurden, gewannen sie immer mehr Boden, so dass man berechtigt ist zu sagen, dass mit dem Anfange dieses Jahrhunderts das Phlogiston aus den wissenschaftlichen Werken verschwunden ist.

Lavoisier hat nicht nur die alte Theorie gestürzt, sein Hauptverdienst besteht darin, dass er eine neue an ihre Stelle setzte, und es ist vielleicht zweckmässig, wenn ich Ihnen die Hauptpunkte derselben in's Gedächtniss zurückrufe: 1. Bei allen chemischen Reactionen wird nur die Form der Materie geändert, ihre Menge bleibt constant; man kann deshalb die angewandten Substanzen und die erhaltenen Producte in eine algebraische Gleichung bringen, aus der, wenn ein Glied derselben unbekannt ist, dieses sich berechnen lässt. 2. Bei den Verbrennungserscheinungen verbindet sich der verbrennende Körper mit Sauerstoff, es entsteht so im Allgemeinen eine Säure;

bei Verbrennungen der Metalle entstehen die Metallkalke. 3. Alle Säuren enthalten Sauerstoff, verbunden, wie er sagt, mit einer Base oder mit einem Radical, welches bei anorganischen Körpern meistens ein Element, bei organischen dagegen zusammengesetzt ist aus Kohlenstoff und Wasserstoff; manchmal auch Stickstoff oder Phosphor enthält.

Halten Sie diese drei Sätze gegen die Ansichten der Phlogistiker, gegen die Theorien, wie sie vor Lavoisier herrschten, und Sie werden die Reform begreifen, welche unsere Wissenschaft durch ihn erfahren hat. Man fing an chemisch ganz anders zu denken, und die bis jetzt gefundenen Thatsachen erschienen in einem ganz neuen Lichte; man musste sie sich gewissermassen übersetzen, um sie zu verstehen, und da erkannte man, dass man für die neue Auffassung auch einer neuen Sprache bedurfte, das Bedürfniss einer chemischen Nomenclatur machte sich fühlbar.

Ich übergehe hier alle die Versuche, welche vor dieser Zeit gemacht worden waren, um eine einheitliche Ausdrucksweise zu gewinnen; sie führten zu keinem nennenswerthen Resultate, dieselben fallen auch in eine Zeit, welche ich hier nur oberflächlich betrachten konnte. Erwähnen will ich jedoch, dass sich Bergmann wiederholt an französische Chemiker wandte, um eine Einigung in Bezug auf die Benennung der Körper zu erzielen[1]). Vielleicht hierdurch angeregt, reiste Guyton de Morveau im Jahre 1782 nach Paris und legte der dortigen Akademie einen Entwurf der chemischen Nomenclatur vor. Derselbe enthielt viel Neues und Gutes, er konnte sich aber der Zustimmung der angesehensten Chemiker jener Zeit nicht erfreuen, da er die Existenz des Phlogiston voraussetzte, welche von Lavoisier damals schon lebhaft bestritten wurde. Diesem Forscher gelang es, Guyton von der Richtigkeit seiner Ideen zu überzeugen. Guyton willigte ein, sein System umzuarbeiten, und mit Lavoisier, Berthollet und Fourcroy gemeinsam gab er im Jahre 1787 die „Nomen-

[1]) Kopp, Geschichte der Chemie II, 415.

clature chimique" heraus. Da in derselben schon die Principien der heutigen chemischen Sprache enthalten sind, da sie die Grundlage unserer Ausdrucksweise bildet, so glaube ich dieselbe nicht mit Stillschweigen übergehen zu dürfen. Ich will Ihnen wenigstens das Wesentlichste daraus mittheilen. Natürlich bin ich dabei genöthigt, mich manchmal französischer Worte zu bedienen, besonders da, wo eine strenge deutsche Uebersetzung nicht möglich ist.

Es werden die Körper in Elemente und Zusammensetzungen eingetheilt. Zu den ersteren werden alle Substanzen gerechnet, die man noch nicht weiter hat zerlegen können. Sie zerfallen in 5 Classen. Die erste begreift diejenigen Körper, deren Vorkommen sehr verbreitet ist und deren Verhalten für Unzerlegbarkeit spricht. Hierher gehört: 1. die Wärme (*calorique*), 2. das Licht, 3. der Sauerstoff, 4. der Wasserstoff, 5. der Stickstoff (*azote*). Die zweite Classe enthält die säureerzeugenden Basen, wie Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff etc. Die dritte umfasst die Metalle, die vierte die Erden, die fünfte die Alkalien, welche bekanntlich damals noch nicht zerlegt waren. Die Namen der Substanzen aus der 2., 3. und 4. Classe werden im Allgemeinen nicht verändert; die Alkalien werden Kali, Natron und Ammoniak genannt[2]). Bei allen diesen Körpern, welche mit Ausnahme des Ammoniaks für einfach gehalten wurden, beobachteten die Autoren das Princip, ein einziges Wort als Bezeichnung zu gebrauchen.

Als Anhang zu den Elementen kommen die Radicale — Substanzen, die sie für zerlegbar halten, die aber gewisse Aehnlichkeiten mit den einfachen Körpern zeigen.

Es folgen dann die binären Körper, die aus zwei Elementen bestehenden Substanzen. Hierher gehören zuerst die Säuren. Nach der Lavoisier'schen Theorie enthalten dieselben alle Sauerstoff; ihre Namen werden aus zwei Worten gebildet, wovon der erste ihnen allen gemeinsam ist und ihre saure Natur anzeigt (*acide*). Diesem folgt dann ein aus dem darin vorkommenden

2) Méthode de Nomenclature chimique, Paris 1787, p. 67.

Elemente oder Radicale gebildeter Speciesname. Es entsteht so *acides sulfurique*, *carbonique*, *phosphorique*, *azotique* etc. Zwei Säuren mit demselben Elemente oder Radicale werden durch die Endung, welche der Speciesname erhält, unterschieden. Bei den an Sauerstoff ärmeren Körpern wird diese in *eux* umgewandelt, wodurch z. B. *acides sulfureux*, *azoteux* etc. gebildet wird [3]). Der Salzsäure wird der Name *acide muriatique* beigelegt; auch in ihr wird Sauerstoff vorausgesetzt, der noch in reicherem Masse in dem Chlor — der *acide muriatique oxygené* vorhanden sein soll [4]).

In ganz ähnlicher Weise werden die Namen der 2. Gruppe binärer Körper der basischen Sauerstoffverbindungen gebildet; es wird für dieselben die allgemeine Bezeichnung *Oxyde* eingeführt und an dieses Wort der Speciesname im Genitiv angehängt, z. B. *oxyde de zinc*, *oxyde de plomb* etc.

Die übrigen binären Verbindungen werden in Schwefel-, Phosphor-, Kohlenstoffverbindungen etc. unterschieden, sie erhalten die Classennamen: *sulfures*, *phosphures*, *carbures*.

Die Verbindungen der Metalle untereinander werden *alliages* genannt, wobei jedoch für die Quecksilbermetallverbindungen der Ausdruck *amalgames* beibehalten wird.

Von ternären Verbindungen sind nur die Salze zu erwähnen. Sie bekommen ihren Classennamen von der Säure, welche sie enthalten, und heissen danach: *sulfates*, *nitrates*, *phosphates*. Die Endung *ate* verwandelt sich in *ite* bei Salzen, in denen statt der sauerstoffreicheren Säure die sauerstoffärmere vorkommt. Der Name der Base wird angehängt, z. B. *sulfate de zinc*, *de baryte* etc. Reagirt das Salz sauer, so wird das Wort *acidule* gebraucht; die basischen Salze dagegen nennen sie *sursaturé de base* [5]). Doppelsalze kannte man damals verhältnissmässig wenig. Die für dieselben eingeführte Bezeichnung war nicht sehr bequem, z. B. der Brechweinstein wurde „*tartrite de potasse tenant d'antimoine*" genannt [6]).

[3]) l. c. p. 85. — [4]) ibid. p. 87. — [5]) ibid. p. 93 u. 97. — [6]) ibid. p. 52; p. 235 wird es „tartrite de potasse antimoiné" genannt.

Dieser oberflächliche Ueberblick möge Ihnen genügen. Bekanntlich hat Berzelius diese Anfänge einer rationellen Nomenclatur bedeutend ausgedehnt und wir werden bei Betrachtung jener Zeit einige seiner Verbesserungen und Erweiterungen erwähnen.

Wenn Sie die heutige Wissenschaft mit dem vergleichen, was ich in der letzten Vorlesung von Lavoisier's Ansichten angeführt habe, so können Sie selbst ermessen, wie viel von denselben beibehalten wurde. Doch soll und kann nicht behauptet werden, dass sie keine Entgegnung erfahren hätten. In mehreren Punkten bedurften Lavoisier's Theorien der Modification, in anderen dagegen wurden seine Ideen angegriffen, doch ohne Erfolg, da man heute wieder zu der älteren Ansicht zurückgekehrt ist. Lavoisier's Säurentheorie ist heute von den meisten Chemikern verlassen; doch fällt die Aufstellung der neueren Theorie erst lange nach seinem Tode; ich verweise Sie daher in dieser Beziehung auf eine spätere Vorlesung. Jetzt haben wir uns mit einem anderen Angriff gegen Lavoisier zu beschäftigen, der freilich schliesslich zu seinen Gunsten entschieden wurde, durch welchen Streit jedoch viele neue Ideen zu Tage gekommen sind, z. B. eine strenge Scheidung zwischen Gemengen und Verbindungen, so dass ich ihn nicht mit Stillschweigen übergehen kann.

Es handelte sich darum zu entscheiden, ob chemische Verbindungen in allen Verhältnissen möglich sind, oder ob die Körper sich nur in gewissen feststehenden Proportionen verbinden können. Die letztere Ansicht wurde von Lavoisier angenommen; wie dies aus vielen seiner Arbeiten hervorgeht und scheint zu seinen Lebzeiten als selbstverständlich von allen Chemikern vorausgesetzt worden zu sein, ohne dass sie allgemein bewiesen war. — Erst im Jahre 1803 erschien ein Werk, das sowohl durch seinen Inhalt, als durch die Form, in die derselbe gekleidet war, das grösste Aufsehen in der wissenschaftlichen Welt machte, und in welchem unter Anderem auch die Constanz der chemischen Proportionen auf theoretische Speculationen und experimentelle Untersuchungen hin geläugnet wurde.

Das Werk, von dem ich rede, ist die Statique chimique von Berthollet und, wenn ich Ihnen den Werth des Angriffs, der hierin ausgesprochen lag, begreiflich machen soll, muss ich wenigstens eine oberflächliche Schilderung der äusserst interessanten allgemeinen theoretischen Ideen Berthollet's geben. Ich entnehme dieselben dem eben angeführten Werke und einigen zerstreuten Aufsätzen dieses Forschers über denselben Gegenstand[7]).

Berthollet's Buch wird hauptsächlich deshalb seine Bedeutung für die Chemie stets behalten, weil die Grundlehren, denen er alle chemischen Reactionen unterordnet, die Principien der Mechanik und Physik sind, also nothwendig auch für die Chemie Geltung haben müssen. Wenn auch viele Folgerungen Berthollet's mit der Erfahrung nicht übereinstimmen und längst widerlegt wurden, so thut dies der Basis seiner Anschauungen keinen Eintrag.

Im Ganzen richtet sich das Werk hauptsächlich gegen die falsche Ansicht, die man sich von der Verwandtschaft, der Affinität der Körper machte, und gegen den Missbrauch, den man damals mit den sogenannten Verwandtschaftstabellen trieb. Dies waren Tafeln, welche die Verwandtschaft der Körper ihrer Stärke nach ausdrücken sollten. Es waren solche von sehr vielen Chemikern aufgestellt worden. Die erste rührt von Geoffroy her[8]) und stammt aus dem Jahre 1718. Sie bestand aus verschiedenen Tabellen, in denen die Körper gegenüber einem bestimmten so geordnet waren, dass stets der vorhergehende die Verbindung des folgenden mit jenem zersetzte. So lautete z. B. seine Tabelle für Säuren im Allgemeinen: fixes Alkali, flüchtiges Alkali, Erden, Metalle. Die Aufstellung solcher Tafeln machte die Hauptbeschäftigung der Chemiker in der Mitte des 18. Jahrhunderts aus. Sie verbanden damit die unrichtige Ansicht, dass die Verwandtschaft eines Körpers einem anderen gegenüber unveränderlich

[7]) Annales de Chimie XXXVI, 302; XXXVII, 151 und 221; XXXIX, 1. und 113. — [8]) Kopp, Gesch. d. Chemie II, 296.

sei; erst nach und nach überzeugte man sich von diesem Irrthum. Beaumé macht im Jahre 1773 darauf aufmerksam, dass die Verwandtschaften bei gewöhnlicher und bei sehr hoher Temperatur (auf nassem und trocknem Wege) verschieden seien und dass man daher zwei Tafeln für jede Substanz nöthig habe, welche ihr Verhalten allen anderen gegenüber unter diesen zwei verschiedenen Bedingungen ausdrücke [9]). Dieser Aufgabe unterzieht sich Bergmann [10]), und es ist wirklich bewundernswerth, welch ungeheure Mühe er sich zur Lösung derselben gegeben hat. Für jede Substanz macht er zwei Tabellen, in denen er das Verhalten derselben je 58 anderen gegenüberstellt, welche auch wieder so geordnet waren, dass die vorhergehende die Verbindung der folgenden mit der betreffenden Substanz zersetzte. Aus diesen Tafeln konnte man also scheinbar das Resultat aller Reactionen vorhersehen; dieselben standen daher in sehr grossem Ansehen. Wurde ein neuer Körper entdeckt, so ward sogleich für ihn eine solche Verwandtschaftstabelle construirt, welchem Gebrauch auch Lavoisier gelegentlich seiner Untersuchung über Sauerstoff huldigt, trotzdem dass er hierbei darauf aufmerksam macht, dass man eigentlich für jeden Temperaturgrad einer solchen Tabelle bedürfe [11]).

Berthollet aber zeigt erst den Irrthum, dem man sich bei Aufstellung dieser Tabellen hingegeben hatte. Er zerstört ihre Bedeutung durch ein Wort, durch den Grundsatz, dass die Wirkung einer Substanz ihrer Masse proportional sei.

Die Gesetze, unter denen sich chemische Verbindungen bilden, erläutert Berthollet namentlich an den Salzen. Er nimmt an, dass mit der Neutralisation einer gewissen Menge Basis (oder Säure) stets derselbe chemische Effect verbunden ist. Diesen stellt er als das Product aus der Affinität A und der Sättigungscapacität S (die zur Neutralisation der Gewichtseinheit Alkali nöthige Säuremenge) dar; es wird dann:

[9]) Kopp, Gesch. d. Chemie II, 299. — [10]) ibidem, II, 301. — [11]) Lavois. Oeuvres II, p. 546.

$$AS = Const$$

$$A = \frac{Const}{S}$$

d. h. es finden sich die Affinitäten zweier Säuren ihren Sättigungscapacitäten umgekehrt proportional[12]), das Gegentheil von dem, was Bergmann für richtig gehalten hatte[13]).

Ganz allgemein übt aber nach Berthollet die von einer Substanz vorhandene Menge Q einen Einfluss aus auf die chemische Wirkung, wie ich dies schon oben erwähnt habe, dieselbe ist nach ihm proportional dem Product aus dieser Menge Q in die Affinität der Substanz, welches Product er chemische Masse nennt[14]). Bei Säuren lässt sich die chemische Masse auch dem Verhältnisse aus der Sättigungscapacität S in die Quantität Q proportional setzen, was Berthollet gleichfalls anführt[15]).

Es hängen die durch Affinität hervorgebrachten Effecte nicht ausschliesslich von der chemischen Masse ab, sie werden ausserdem durch den Condensationszustand des betreffenden Körpers verändert, sind also den physikalischen Bedingungen des Versuchs (Druck, Temperatur etc.) unterworfen. Was diesen Condensationszustand der Materie betrifft, so ist derselbe nach Berthollet eine Folge von zwei entgegengesetzten Kräften, von der Cohäsion und der Elasticität. Das Vorherrschen der ersteren bedingt den festen, das der letzteren den gasförmigen Zustand; in den Flüssigkeiten ist ein Gleichgewicht beider vorhanden. — Hätten alle Säuren gleichen Condensationszustand, so würde diejenige als die stärkste zu bezeichnen sein, von welcher die kleinste Menge nöthig ist, um ein gegebenes Gewicht Basis zu sättigen, also wie wir heute sagen würden, welche das kleinste Aequivalent hat.

Berthollet wendet diese Grundsätze namentlich auf die einfache und doppelte Zersetzung an. Nach ihm findet, wenn wir einem gelösten Salze eine Säure zufügen, eine Theilung der

12) Berth. stat. chim. I, 71. — 13) Kopp, Gesch. d. Chemie II, 313. — 14) Berth. stat. chim. I, 72. — 15) ibid. I, 16.

Basis in beide Säuren je nach ihrer Affinität, je nach ihrer *masse chimique* statt [16]). In Lösung sind also beide Salze und beide Säuren; doch gilt dies nur, wenn die Salze ungefähr gleiche Löslichkeit haben, es entsteht dann ein Gleichgewicht, welches nicht nur von der Stärke der Säuren, sondern namentlich auch von der vorhandenen Quantität abhängig ist. Er macht noch darauf aufmerksam, dass man sich von der Richtigkeit dieser Ansicht nicht durch Abdampfen und Auskrystallisirenlassen überzeugen könne, weil, sobald die Wassermenge nicht mehr zur vollständigen Lösung hinreiche, die eintretenden Erscheinungen hauptsächlich von der Cohäsion und Krystallisationskraft, von der verschiedenen Löslichkeit der Substanzen abhänge [17]).

So entsteht nach dem Vermischen von salpetersaurem Kali und Schwefelsäure beim Auskrystallisiren nur schwefelsaures Kali, welches das schwerer lösliche Salz ist, während sich nach Berthollet in Lösung salpetersaures und schwefelsaures Kali befinden.

Ist ein Salz viel löslicher als das andere, so entsteht vorzugsweise das letztere, und ist dasselbe ganz unlöslich, so tritt keine Theilung, sondern vollständige Zersetzung ein. So erklärt sich Berthollet z. B. die vollständige Fällung des salpetersauren Baryts durch Schwefelsäure. In Folge der Unlöslichkeit des Salzes entzieht es sich der Reaction, es tritt eine fortwährende Theilung ein und zwar so lange, bis der gesammte schwefelsaure Baryt niedergeschlagen ist [18]).

Aehnliches findet bei flüchtigen Säuren oder Basen statt; auch hier tritt eine Theilung im Verhältnisse der *masse chimique* ein, da aber der eine Theil, z. B. die Kohlensäure entweicht, so geht die Zersetzung zu Ende [19]).

Indess nur bei überwiegendem Vorherrschen der Cohäsion (Unlöslichkeit) oder Elasticität (Flüchtigkeit) werden vollständige Scheidungen beobachtet. Viel häufiger ist der Fall der theilweisen Umsetzung. So kann man nach Berthollet Kalksalze durch Oxalsäure nicht vollständig ausfällen [20]).

16) Bertholl. statique chim. p. 75. — 17) ibid. p. 82. — 18) Berth. stat. chim. I, 78. — 19) Ann. de Chimie, XXXVI, 314. — 20) Berth. stat. chim. I, 79.

Aehnlich sind seine Ansichten bei der doppelten Zersetzung. Hier bilden sich im Allgemeinen 4 Salze, und nur dann bleibt die Bildung auf zwei beschränkt, wenn die Cohäsion oder Löslichkeit vollständig verschieden ist.

Es bildet dies die Erklärung für die sogenannten umkehrbaren Reactionen. Hierher gehören in erster Linie die verschiedenen Krystallisationen, die man aus demselben Salzgemisch bei verschiedenen Temperaturen erhalten kann, wenn diese Salze eine mit der Temperatur sehr ungleich sich ändernde Löslichkeit besitzen. Berthollet führt mehrere hierher gehörige Beispiele an [21]), von denen ich eines erwähnen will. Enthält eine Lösung Natron, Magnesia, Schwefelsäure und Salzsäure, so krystallisirt daraus bei sehr niedriger Temperatur, bei 0^0, Glaubersalz aus, während man durch Abdampfen Chlornatrium erhält. Es muss sich also bei 0^0 schwefelsaure Magnesia und Chlornatrium zu schwefelsaurem Natron und Chlormagnesium umsetzen, während bei höheren Temperaturen das umgekehrte stattfindet.

Auf diese Weise kann sich Berthollet auch die Erscheinungen erklären, welche nach Bergmann's Ansichten durch die Verwandtschaften auf „feuchtem und trocknem Wege" beherrscht werden. Es werden z. B. die gelösten kieselsauren Salze durch fast alle Säuren zersetzt, während umgekehrt beim Glühen die Kieselsäure beinahe alle anderen Säuren aus ihren Salzen austreibt.

Berthollet geht aber noch weiter: die Cohäsion bedingt nicht nur die Art der sich bildenden Verbindung, sondern sie bestimmt auch die Verhältnisse, in welchen eine Vereinigung zu Stande kommt. Für ihn ist der Begriff: chemische Verbindung nicht mit dem der Constanz der Verhältnisse, wie sie vor Berthollet angenommen worden war, verknüpft. Im Gegentheil existiren für ihn chemische Verbindungen mit allen möglichen, stetig wachsenden Verhältnissen [22]) und nur besondere Gründe, wie z. B. bedeutende Condensation bei der Verbindung, d. h.

[21]) ibid. I, 100 u. 130. — [22]) Berth. stat. chim. I, 373.

Aenderung in der Cohäsion der Bestandtheile, bedingt constante Proportionen. So verbindet sich Wasserstoff und Sauerstoff nur deshalb in einem bestimmten Verhältnisse, weil das Verbrennungsproduct, Wasser, flüssig ist und die entstehende Contraction ein zu grosses Hinderniss bildet für das Zustandekommen anderer Verbindungen [23]). Findet aber bei der Verbindung keine oder nur eine geringe Cohäsionsänderung statt, so bilden sich Verbindungen von variabeln Verhältnissen. Als Beispiele dafür giebt er die Metalllegirungen, die Gläser und die Lösungen an. Er sagt, dass hier die Grenzen nur durch die gegenseitigen Saturationsmengen bestimmt sind, dass aber zwischen diesen die mannigfachsten Verhältnisse vorkommen [24]).

Wie Sie sehen, rechnet Berthollet die Lösungen und Legirungen zu den Verbindungen, und jetzt werden Sie begreifen, wie er unter diesen solche mit variabeln Verhältnissen unterscheiden konnte. Aber erstaunen werden Sie, wenn Sie hören, dass Berthollet auch bei Oxyden veränderliche Proportionen voraussetzt. In einem seiner Aufsätze über die Gesetze der Verwandtschaft [25]), wo er von Metallfällungen spricht, nimmt er seinen Principien gemäss an, dass sich die beiden Metalle in den Sauerstoff theilen; es entstehen nach ihm Oxyde von verschiedenem Sauerstoffgehalt. Noch klarer entwickelt er später seine Ansicht über diesen Punkt [26]); er sagt: „Ich will jetzt nachweisen, dass die Sauerstoffmengen der Oxyde von denselben Bedingungen abhängen, wie die Mengenverhältnisse bei anderen Verbindungen; dass diese Proportionen von der Grenze, wo eine Verbindung möglich wird, bis zu der entgegengesetzten, bei welcher der letzte Grad erreicht ist, variiren.“ Die Grenzen selbst sind durch die Cohäsionsverhältnisse bedingt. — Ebenso glaubt er auch an Salze mit variablem Basisgehalte. Wird nach ihm aus einem Salze, dessen Basis unlöslich ist, diese durch ein Alkali niedergeschlagen, so soll mit der Basis in Verbindung eine gewisse Menge Säure niederfallen, welche Menge er für veränderlich hält [27]). Kurz, nach Berthollet sind Verbindungen

[23]) ibid. I, 367. — [24]) ibid. I, 374. — [25]) Ann. de Chimie XXXVII, 221. — [26]) Berth. stat. chim. II, 370. — [27]) ibid. I, 87.

mit constanten Verhältnissen Ausnahmen: in der Regel sind die Mengen, in welchen sich die Substanzen verbinden, abhängig von den Bedingungen des Versuchs.

Fassen wir Berthollet's Ansichten nochmals zusammen, so können wir sagen, dass ihm die Verwandtschaft als eine mit der Gravitation identische Kraft erschien [28]), deren Erscheinungen nur deshalb mannigfaltiger sind, weil sie die Molecüle selbst in Bewegung setzt und ihre Wirkungen von der Grösse und Form der Theilchen abhängig werden. Indem er diese physikalischen Grundsätze auf die chemischen Reactionen anwendet, kommt er zu dem Begriff der chemischen Masse, die er als das Product von Affinität und vorhandener Menge definirt. Von der Grösse derselben und von der Cohäsion des Körpers, d. h. von seiner Löslichkeit, von seiner grösseren oder geringeren Flüchtigkeit, hängen die chemischen Wirkungen ab. Dies führt ihn dann weiter zu zwei allgemeinen Folgerungen: 1. die Verwandtschaftstabellen sind nutzlos, da darin die Affinität als etwas Constantes, von den physikalischen Bedingungen Unabhängiges angenommen wird. 2. Es gibt Verbindungen mit wechselnden, stetig zunehmenden Verhältnissen der Bestandtheile.

Der erste Satz wird allgemein angenommen, und wir sehen bald nach dem Erscheinen der Berthollet'schen „Statique chimique" die Verwandtschaftstabellen verschwinden. Der zweite dagegen findet lebhaften Widerspruch, namentlich erhebt sich Proust, ein Landsmann Berthollet's, gegen die darin ausgesprochenen Ansichten. Es entspinnt sich so der berühmte Streit beider Gelehrten, der sich sowohl durch den Geist, den die Gegner entfalten, als auch durch die elegante Höflichkeit, die von beiden Seiten beobachtet wird, auszeichnet.

Berthollet stand damals in einem sehr grossen Ansehen bei der wissenschaftlichen Welt. Mit Recht bewunderte man seinen Scharfsinn, den er gerade bei der Ausarbeitung seines Buches in hohem Masse bewiesen hatte. So ist denn begreiflich, dass es keine geringe Aufgabe war, Ansichten, die

[28]) Berth. stat. chim. I, 1.

er mit grosser Sicherheit ausgesprochen und durch Versuche zu beweisen gesucht hatte, anzugreifen. Uebrigens will ich schon hier bemerken, dass gerade der experimentelle Theil der „Statique chimique“ Vieles zu wünschen übrig lässt. Wenn Berthollet behauptet, dass sich bei der Verkalkung, bei der Oxydation der Metalle Sauerstoffverbindungen in sehr veränderlichen Verhältnissen bilden, so liegt dies daran, dass er das Rohproduct direct analysirte und sich nicht zuerst zu überzeugen suchte, dass er es mit keinem Gemenge zu thun habe, was meist der Fall war. Bedenkt man ausserdem die niedrige Stufe, auf welcher damals die quantitative Analyse stand, so begreift man erst, wie Berthollet zu diesen irrigen Resultaten gekommen ist.

Proust dagegen verfuhr sehr vorsichtig; er suchte, ehe er eine Analyse ausführte, Kriterien für die Reinheit seines Körpers und verwandte auf die Bestimmung der Bestandtheile die grösste Sorgfalt. So gelang es ihm, die Hydrate der Oxyde zu finden, die bisher ganz übersehen[29]) und als Oxyde mit besonderem Sauerstoffgehalte betrachtet worden waren. Proust verdanken wir Untersuchungen über die meisten Metalle, die er gewöhnlich unter dem Titel „faits pour servir à l'histoire“ etc. veröffentlichte.[30]) Er hat ausserdem ausführliche Abhandlungen über die Schwefel- und Sauerstoffverbindungen geschrieben[31]), in welchen er nachweist, dass viele Metalle nur ein einziges Oxyd geben, manche aber zwei, und dass in den Fällen, wo drei Oxyde vorkommen, das intermediäre als Verbindung der beiden anderen angesehen werden kann.[32]) Ebenso sucht er das Irrthümliche von Berthollet's Ansicht über die Existenz von Schwefelverbindungen mit variablem Schwefelgehalt nachzuweisen. — Bei allen diesen Arbeiten betont er den Unterschied zwischen Gemengen und Verbindungen. „Die letzteren,“ sagt er, „sind charakterisirt durch ganz bestimmte Proportionen, welche so-

[29]) Ann. de Chim. XXXII, 41; Journ. de Phys. LIX, 347. — [30]) Journal de Phys. LI, 173; LII, 409; LV, 325, 457. Ann. de Chimie XXXII, 26; XXXVIII, 146; LX, 260 etc. — [31]) Journ. de Phys. LIX, 321; Schwefelverb. ibid. LIII, 89; LIV, 89; LIX, 265. — [32]) ibid. LIX, 260.

wohl für in der Natur vorkommende, als im Laboratorium erhaltene Verbindungen gelten. Dieses *pondus naturae* ist ebensowenig der Willkühr der Chemiker anheimgegeben, wie das Verwandtschaftsgesetz, welches alle Verbindungen beherrscht"[33]).

Aber auch Berthollet erwiedert durch Thatsachen, er untersucht die kohlensauren Salze der Alkalien[34]) und findet, dass, wenn man die Basis mittelst Kohlensäure unter Druck sättigt, Krystalle erhalten werden, deren Zusammensetzung verschieden von den früher bekannten kohlensauren Salzen ist. Er zeigt, dass dieselben durch Lösen und Erwärmen Kohlensäure abgeben, Salze von wieder anderer Zusammensetzung liefern u. s. f. Er bestreitet die von Proust behauptete Thatsache[35]), dass durch Einleiten einer Spur von Kohlensäure in eine alkalische Lösung nur wenige Moleküle gesättigt würden, während die anderen unverbunden blieben. Nach Berthollet entwickelt eine solche Lösung auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure kohlensaures Gas und enthält demnach ein „*souscarbonate*"[36]), d. h. nach ihm theilt sich die vorhandene Spur Kohlensäure in die ganze Menge der Basis.

Durch Proust's Entgegnungen und vortreffliche Arbeiten vorsichtig gemacht, nimmt Berthollet jetzt nicht mehr alle möglichen Verhältnisse zwischen Sauerstoff und Metallen als wirklich vorkommend an, er beschränkt sich auf einige wenige, doch behauptet er bei seiner Untersuchung der Bleioxyde vier verschiedene Oxydationsstufen isolirt zu haben, die beim Erhitzen des Metalls in Luft entstehen sollen[37]). Immerhin war er hierdurch Proust um einen Schritt näher gerückt. Doch ist der Kampf darum nicht beendet. Noch immer will Berthollet den Unterschied zwischen Gemengen und Verbindungen, wie er von Proust hervorgehoben worden war, nicht zugeben. Er verlangt für beide Begriffe scharfe Definitionen.[38])

Diese kann nun freilich Proust nicht geben, doch zeigt er, wie sich in speciellen Fällen Gemenge von Verbindungen trennen

[33]) Ann. de Chim. XXXII, 31. — [34]) Journ. de Phys. LXIV, 168. — [35]) ibid LIX, 329. — [36]) ibid. LXIV, 181. — [37]) ibid. LXI, 352. — [38]) ibid. LX, 347.

lassen und dadurch schon gelingt es ihm, sehr viele der Berthollet'schen Ansichten zu widerlegen. Ich kann dies natürlich nicht in allen Details verfolgen und will nur noch an einem Beispiele die Methode der Proust'schen Beweisführung zeigen. Berthollet hatte früher behauptet, dass man durch Behandlung von Quecksilber mit Salpetersäure eine ganze Reihe von Oxyden erhalte, deren Sauerstoffgehalt von einem gewissen Minimum an stetig zunehme.[39]) Er hatte ferner beobachtet, dass dieselben durch Behandlung mit Salzsäure in zwei Chlorüre übergehen und angenommen, es sei die Unlöslichkeit des Quecksilberchlorürs, welche „die Oxyde veranlasse, sich von der Stufenleiter, auf der sie stehen, an die beiden Endstationen zu begeben"[40]). Proust glaubt, dass man durch diese Voraussetzung den Oxyden zu viel Intelligenz zutraue. Er zeigt, dass auch auf trocknem Wege nur zwei Chlorüre entstehen, welche den zwei einzigen Sauerstoffverbindungen des Quecksilbers entsprechen, in welche sich die Berthollet'schen Gemenge trennen lassen.

So dauert denn dieser Streit, der im Jahre 1801 begonnen hat, fort bis 1807; das Interesse, welches die wissenschaftliche Welt anfangs den beiden Gegnern gewidmet hatte, nimmt um diese Zeit bedeutend ab. Berthollet's Autorität hatte es vermocht, dass durch seinen Angriff ein Grundsatz, der früher *a priori* für richtig gehalten wurde, den Augen Vieler zweifelhaft erschien. Allein die Arbeiten Proust's einerseits, die von Klaproth und Vauquelin andererseits, hatten das Vertrauen darauf wieder hergestellt. Berthollet's Entgegnungen fingen an, ihre Wirkungen zu verlieren. Er musste die Existenz von Verbindungen mit constanten Verhältnissen, die er ja niemals vollständig geläugnet hatte, auf immer weiteren Gebieten zugeben. Er hält zwar noch im Jahre 1809 Verbindungen mit veränderlichen Proportionen für möglich,[41]) allein er steht mit seiner Ansicht vereinzelt. Zu Vieles ist in die gegnerische Wagschale gefallen: Richter's Untersuchungen aus den Jahren 1791 bis 1800 waren endlich bekannt geworden, Gay-Lussac's classi-

39) Ann. d. Chim. XXXIX, 119. — 40) Proust, Journal d. Phys. LIX, 335. — 41) Mém. d'Arcueil II, 440.

sche Arbeiten über die Volumverhältnisse, in welchen sich die Gase verbinden, waren beendet, Berzelius hatte seine ersten wichtigen Abhandlungen veröffentlicht und Dalton hatte bereits seine atomistische Theorie aufgestellt, die mit Berthollet's Ansicht unvereinbar war und schon anfing, die Basis der Betrachtungen zu werden. So endet denn der Streit scheinbar mit einer vollständigen Niederlage Berthollet's.

Ich habe diesen Gegenstand etwas ausführlicher behandelt, weil ich ihn für einen sehr wichtigen halte. Wir haben es hier mit einem allgemeinen Satze zu thun, der eine der Grundlagen unserer theoretischen Anschauungen bildet. Derselbe bedingt den Unterschied zwischen Gemengen und Verbindungen. Nur für die letzteren gelten unsere chemischen Gesetze, die Gemenge sind denselben nicht unterworfen. Im speciellen Falle ist es daher sehr wichtig zu wissen, mit welcher Classe von Körpern man es zu thun hat. Welches sind nun unsere Kriterien?

Sie können in den Lehrbüchern finden, dass die Verbindungen einen homogenen Charakter besitzen, während sich die Gemenge sehr oft schon mechanisch in ihre Bestandtheile zerlegen lassen. Es wird dort angeführt, dass in den Verbindungen die Eigenschaften der Bestandtheile verloren gegangen, während sie in den Gemengen gleichzeitig vorhanden sind. Schliesslich wird dann die Constanz der Proportionen als Merkmal angegeben, und darauf wollte ich Sie noch aufmerksam machen. Es gibt nämlich Fälle, in denen sich Gemenge ihrem ganzen Verhalten nach nicht mehr von Verbindungen unterscheiden lassen. Wir benutzen dann zur Lösung der Frage die Analyse. Wir stellen den Körper auf verschiedene Weise dar und sehen zu, ob ihm stets dieselbe Zusammensetzung entspricht. Wir haben also den von Berthollet und Proust discutirten Satz umgedreht. Ersterer hielt Verbindungen mit variabeln Proportionen für möglich, während Proust annahm, dass sich die Körper nur in wenigen bestimmten Verhältnissen verbinden. Wir nennen eine Substanz eine Verbindung, wenn sie ihre Bestandtheile in unveränderlicher Weise enthält.

Ich weiss nicht, ob Sie den Unterschied beider Auffassungen verstehen; man muss selbst in den Fall gekommen sein, eine Entscheidung zu geben, ob Gemenge oder Verbindung, um die Bedeutung der Frage zu würdigen. Noch immer fehlt uns eine allgemeine, für jeden Fall ausreichende Definition, wie sie Berthollet wiederholt von Proust verlangt hatte. Freilich haben wir gewisse Kriterien für chemische Verbindungen, z. B. Krystallisationsfähigkeit bei festen Körpern, constanter Siedepunkt bei flüssigen. Doch reichen diese oft nicht aus. Ich brauche Sie nur an die Erscheinungen des Isomorphismus zu erinnern und Sie werden mir zugeben müssen, dass auch Gemenge krystallisiren können. Ich erwähne die Lösungen von Salzsäure, Jodwasserstoff etc. in Wasser, von denen Roscoe kürzlich nachgewiesen hat, dass es nur Gemenge (Lösungen) sind, und Sie werden mir zugeben, dass diese auch einen constanten Siedepunkt besitzen können. Kurz, jene Entscheidung ist eine der schwierigsten und wichtigsten Aufgaben. Freilich wird sie oft nicht genügend berücksichtigt. Studiren Sie die chemischen Abhandlungen, so werden Sie häufig Gelegenheit haben, sich zu überzeugen, wie gerade durch diese Vernachlässigung Irrthümer entstanden sind. Wie oft sind schon für Substanzen Formeln aufgestellt und an ihre Existenz theoretische Folgerungen geknüpft worden, ehe der Charakter als Verbindung endgültig entschieden war. Sie vor einer solchen Verirrung zu bewahren, war der Zweck dieser Worte, und Sie werden mir daher verzeihen, wenn ich für wenige Minuten mein eigentliches Thema verlassen hatte.

Vierte Vorlesung.

Richter's Untersuchungen. — Dalton's atomistische Theorie. — Gay-Lussac's Volumgesetz. — Avogadro's Hypothese. — Wollaston's Aequivalente.

Ich will versuchen, Ihnen heute die Entwicklung der atomistischen Theorie, soweit dieselbe wissenschaftliches Interesse hat, darzulegen. Es kann dabei nicht meine Absicht sein, Sie in die Hypothesen der griechischen und römischen Philosophen über die Constitution der Materie einzuweihen. Dass Leucippus und Epicur diese aus kleinsten Theilchen zusammengesetzt sich dachten, dass namentlich Lucretius diese Ansichten ausführlich entwickelte, beweist uns nur, was wir längst wussten, dass unter den Griechen und Römern Männer waren, die sich in jeder Beziehung mit unseren Denkern messen konnten. Die Methode, welche diese Philosophen benutzten, war eine deductive; sie gingen von ganz allgemeinen Principien aus, deren Folgerungen nicht immer mit der Erfahrung übereinstimmten. Uebrigens war diese selbst eine verhältnissmässig geringe, besonders da man damals das Experiment, die Beobachtung unter gegebenen Bedingungen, so gut wie nicht kannte. Ich will deshalb auch Lucretius nicht über Kant stellen, der von der entgegengesetzten Ansicht, von der dynamischen Hypothese ausgehend, die Weltordnung in vielleicht ebenso logischer Weise construirte. Vergebens war der Aufwand an Geist und Scharfsinn, welche wir bei den Vertretern der verschiedenen

Richtungen finden; es fehlte das Material an Beobachtungen, durch welches solche Fragen erst gelöst werden können.

Die wissenschaftliche Entwicklung der atomistischen Theorie beruht eben in der Auffindung einer Reihe von Thatsachen, welche durch dieselbe in Zusammenhang gebracht wurden und eine einfache Erklärung fanden. Es muss meine Aufgabe sein, Ihnen diese Versuche mitzutheilen, Ihnen diejenigen chemischen Arbeiten vorzuführen, welche die Annahme der atomistischen Theorie nothwendig gemacht haben, und durch dieselbe zum Abschluss gekommen sind.

Schon in der letzten Vorlesung habe ich mich mit einer jener Gesetzmässigkeiten, mit den bestimmten Proportionen beschäftigt. Diese allein hat jedoch nicht hingereicht zu jener theoretischen Vorstellung; es bedurfte dazu noch eines anderen Gesetzes, das der multiplen Proportionen. Dieses wurde im Jahre 1804 von Dalton aufgestellt, also noch vor Beendigung des Streits über die constanten Gewichtsverhältnisse, in denen sich die Körper verbinden. Absichtlich habe ich gegen die chronologische Ordnung verstossen, um eine logische Aneinanderreihung der Thatsachen zu erzielen. Das Gesetz der multiplen Proportionen hat keinen Sinn, so lange das der constanten nicht erwiesen ist. Es kann nur mit dem anderen bestehen und schliesst jenes in sich. Sie könnten sich wundern, dass es ausgesprochen wurde zu einer Zeit, in der man noch an der Richtigkeit der constanten Proportionen zweifelte. Die Erklärung liegt vielleicht darin, dass Berthollet und Proust in Frankreich lebten, während Dalton seine Entdeckung in England machte, dass er mit der Veröffentlichung seiner Untersuchungen bis zum Jahre 1808 zurückgehalten hat und dass die wissenschaftliche Welt vorher nur durch Thomson's Lehrbuch der Chemie, in welchem Dalton's Arbeit erwähnt ist, ein kurzes Resumé seiner Versuche erhielt. Freilich hat Dalton's Theorie, die sich sehr bald Anklang verschaffte, einen entscheidenden Einfluss auf die Ansichten der Chemiker jener Zeit in Bezug auf die constanten Proportionen ausgeübt, und es ist theilweise den Arbeiten Richter's, Dalton's und Wollaston's zuzuschreiben,

dass Berthollet, wenn auch nicht gerade seine früheren Behauptungen zurückgenommen, doch nicht weiter versucht hat, sie zur Geltung zu bringen.

Es mag sein, dass Dalton, wie dies sein Biograph Smith[1]) behauptet, keine oder nur sehr unvollkommne Kenntniss hatte von den Arbeiten Richter's, welche sonst wesentlich zur Aufstellung der atomistischen Hypothese hätten beitragen können; er mag ganz selbstständig zu den Ideen gekommen sein, welche auf die spätere Entwicklung der Chemie den grössten Einfluss ausübten; wir müssen hier aber alle Thatsachen berücksichtigen, welche für jene Richtung werthvoll sind, und dürfen die Vorgänger Dalton's nicht vernachlässigen. Ungefähr gleichzeitig mit dem Begriff Atom hat sich nämlich der Begriff Aequivalent ausgebildet; die Erkenntniss des letzteren hat dazu beigetragen, der atomistischen Theorie Eingang und allgemeinen Anklang zu verschaffen, und es ist deshalb meiner Ansicht nach gerathen, beide Begriffe, wie sie chronologisch nebeneinander entstanden sind, zu behandeln. Sie werden dabei erkennen, dass das Atom von Dalton unabhängig vom Aequivalent aufgestellt wurde, dass aber namentlich Wollaston versucht hat, das Atom durch das Aequivalent zu ersetzen, was später zu einer Identificirung führte, welche einem schädlichen Einfluss auf unsere Wissenschaft ausübte.

Die ersten Versuche, welche zur Aufstellung äquivalenter Mengen hätten leiten können, wurden von Bergmann in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts ausgeführt[2]). Dieser hatte beobachtet, dass neutrale Metalllösungen durch andere Metalle gefällt werden, ohne dass dabei saure Reaction oder Gasentwicklung eintritt. Als Anhänger der Phlogistontheorie erklärt er die Erscheinungen diesen Grundsätzen gemäss ganz richtig. Er nimmt an, dass das gefällte Metall ebenso viel Phlogiston aufgenommen, als das fällende abgegeben hat, und er erhält dieser Ansicht zu Folge ein Mittel, die Mengen Phlogiston in verschiedenen Metallen zu bestimmen: die Quantitäten

[1]) Memoir of John Dalton and history of the atomic theory p. 214. —
[2]) Bergmann, Chemische Werke III, p. 25 etc.

4*

gelösten und gefällten Metalls mussten sich umgekehrt verhalten, wie die in gleichen Gewichten derselben vorausgesetzten Phlogistonmengen.

Lavoisier, der einige Jahre später die Bergmann'schen Versuche wiederholt und ausdehnt[3]), erkennt, dass dieselben nach seiner Theorie die Mengen von Sauerstoff geben müssen, welche sich mit gleichen Gewichten der Metalle verbinden. Da wo Bergmann von einer Phlogistonaufnahme gesprochen hat, braucht Lavoisier nur eine Sauerstoffabgabe anzunehmen und vice versa: das umgekehrte Verhältniss der Mengen niedergeschlagenen Metalls *A* und gelösten *B* gibt Lavoisier das Verhältniss der sich mit gleichen Gewichten von *A* und *B* verbindenden Sauerstoffmengen, oder anders und vielleicht klarer ausgedrückt: die Quantitäten gefällten und gelösten Metalls, welche der Versuch direct ergibt, haben die Eigenschaft, sich mit der gleichen Sauerstoffmenge verbinden zu können. In der letzten Form wurde der Satz weder von Bergmann noch von Lavoisier betont, er hätte sonst wahrscheinlich zum Begriff der Aequivalenz geführt. Dies geschah nicht, auch wurden die Versuche Beider nur wenig berücksichtigt. Nicht viel besser erging es den auf weit mehr Beobachtungen gestützten Untersuchungen von Richter, welche zwischen 1791 und 1802 ausgeführt wurden. Richter war der Erste, der das Neutralitätsgesetz ausgesprochen und aus demselben richtige Folgerungen gezogen hat[4]). Mit Unrecht hat man das Verdienst früher Wenzel zugeschrieben, der zu ganz entgegengesetzten Resultaten gelangte. Dieser Irrthum, der in den meisten Lehrbüchern enthalten ist, scheint durch Berzelius veranlasst worden zu sein[5]) und wurde erst kürzlich von Smith[6]) berichtigt[7]).

[3]) Lavoisier, Oeuvres II, 528. — [4]) Richter, Ueber die neueren Gegenstände der Chemie. — [5]) Berzelius, Ueber die chem. Prop. und den chem. Einfluss der Electricität. 1819 s. Einleitung. — [6]) Memoir of John Dalton, p. 160. — [7]) Wenzel hat die Verhältnisse bestimmt, in denen sich Basis und Säure zu Salzen vereinigen, ist aber zu ganz falschen Zahlen gelangt. Er fand gerade das Umgekehrte von dem, was Berzelius ihn sagen lässt. Vergl. Wenzel: Ueber die Verwandtschaft der Körper, Dresden 1782, namentlich 450 u. folg.

Richter hat die Beobachtung gemacht, dass beim Vermischen zwei neutraler Salze, selbst wenn doppelte Zersetzung eintritt, die Neutralität erhalten bleibt, woraus er folgert, dass die Mengen a und b zweier Basen, welche durch eine gewisse Quantität c einer Säure neutralisirt, auch durch dieselbe Quantität d einer anderen Säure gesättigt werden, und dass umgekehrt die Gewichte zweier Säuren, welche von einer Basismenge a gesättigt werden, dieselbe Menge b einer anderen Basis zur Neutralisirung bedürfen. Merkwürdig ist die Ausdrucksweise, deren sich Richter bedient. Er sagt[8]):

„Wenn P die Masse eines determinirenden Elementes, wo die Massen seiner determinirten Elemente a, b, c, d, e etc. sind, Q aber die Masse eines andern determinirenden Elementes ist, wo die Massen seiner determinirten Elemente α, β, γ, δ, ε u. s. w. sind, doch so, dass jederzeit a und α, b und β, c und γ, d und δ, e und ε einerlei Elemente bezeichnen und sich die neutralen Massen $P + a$ und $Q + \beta$; $P + b$ und $Q + \gamma$; $P + c$ und $Q + \alpha$ etc. so durch die doppelte Verwandtschaft zerlegen, dass die daraus entstandenen Producte wiederum neutral sind, so haben die Massen a, b, c, d, e u. s. w. eben das quantitative Verhältniss untereinander, als die Massen α, β, γ, δ, ε, oder umgekehrt."

Ich muss bemerken, dass Richter unter determinirendem und determinirtem Elemente die Mengen von Säure und Basis verstand, welche sich gegenseitig neutralisiren. Die Wichtigkeit seines Satzes hat Richter wohl zu würdigen verstanden. Er macht die Bemerkung[9]): „dieser Lehrsatz ist ein wahrer Probirstein der angestellten, sich auf Neutralitätsverhältnisse beziehenden Versuche; denn wenn die empirisch aufgefundenen Verhältnisse nicht von der Beschaffenheit sind, wie sie das Gesetz der wirklich vorhandenen mit unveränderter Neutralität begleiteten Zerlegung durch die doppelte Verwandtschaft erfordert, so sind sie ohne weitere Untersuchung zu verwerfen, und es ist alsdann in den angestellten Versuchen ein Irrthum vorgefallen."

[8]) Richter, Ueber die neueren Gegenstände der Chemie, 1795, II, 66 viertes Stück. — [9]) ibid. II, 69.

Richter hat ferner die Mengen der Basen zusammengestellt[10]), welche durch dasselbe Gewicht Schwefelsäure, Flusssäure etc. neutralisirt werden, und welche er Neutralitäts- oder Massenreihe der Basen nennt; ebenso hat er die Mengen der Säuren[11]), welche durch dieselbe Quantität verschiedener Basen gesättigt werden, bestimmt. Dabei glaubte er Gesetzmässigkeiten zu finden, die sich später als falsch erwiesen haben. Nach ihm sollte nämlich die Massenreihe der Basen eine arithmetische, die der Säuren eine geometrische Reihe bilden. Er wollte also eine Regelmässigkeit, wie man sie bei den Entfernungen der Planeten von der Sonne angenommen hat, auch bei chemischen Verbindungen constatiren und hat vielleicht, um dieses zu erreichen, manche seiner Resultate corrigirt.

Es muss hier noch ein anderes Gebiet von Richter's „stöchiometrischen Untersuchungen“ erwähnt werden: seine Arbeiten über die Metallfällungen. Er bestimmt die Mengen der Metalle, wie sie sich gegenseitig aus ihren Lösungen niederschlagen und benutzt die erhaltenen Zahlen zur Ermittlung des Sauerstoffgehalts der Oxyde. Auch hier lässt seine Ausdrucksweise viel zu wünschen übrig. Er sagt[12]):

„Wenn eine wässrige Auflösung eines metallischen Neutralsalzes durch ein gebrennstofftes metallisches Substrat, d. h. durch ein anderes Metall in metallischer Gestalt so zerlegt wird, dass sich nicht nur das aufgelöst gewesene Metall in vollkommener metallischer Gestalt ausscheidet, sondern auch weder das auflösende saure Auflösungsmittel, noch das damit vergesellschaftete Wasser zerlegt wird, so verhalten sich die Lebensluftstoffmassen, die sich mit gleich grosser Masse der metallischen Substrate verbinden müssen, um ihre Auflösung in Säuren möglich zu machen, umgekehrt wie die Massen (oder Gewichte) des abscheidenden und abgeschiedenen metallischen Substrats aus dem metallischen Neutralsalze.“ Und an einer anderen Stelle[13]): „Die quantitative Ordnung specifischer Neutralität der Metalle gegen

10) Richter, Ueber die neueren Gegenstände der Chemie, II, 70. — 11) ibid. II, 92; III, 176. — 12) ibid. III, 83. — 13) ibid. III, 127.

die Vitriolsäure richtet sich keineswegs nach der gewöhnlichen Ordnung, wie ein Metall durch das andere aus der Auflösung in der Säure abgeschieden wird, sie ist vielmehr mit der umgekehrten quantitativen Ordnung der Entbrennstoffung und respectiven Lebensluftstoffung vollkommen analogisch."

Erwähnt zu werden verdient, dass Richter den Namen Stöchiometrie eingeführt hat, der das Messen, die Bestimmung der Grössenverhältnisse, in denen sich die Körper verbinden, bedeutet.

Fischer's Verdienst ist es gewesen, die Richter'schen Tafeln in eine einzige Tabelle gebracht zu haben. Er drückt sich in dieser Beziehung folgendermassen aus [14]): „Man darf nur die Verhältnissmengen einer Säure gegen die verschiedenen alkalischen Grundlagen bestimmen; nachher ist es hinlänglich, die Verhältnissmenge einer einzigen Verbindung von jeder andern Säure mit einer alkalischen Grundlage kennen zu lernen, so erfährt man durch eine leichte Rechnung die Verhältnissmengen der Säuren in allen übrigen Verbindungen." Man kann wohl sagen, dass Fischer's Tabelle die erste Aequivalententafel war; die Zahlen, welche den verschiedenen Basen beigelegt sind, bedeuten gleichwerthige Mengen, da sie durch dieselbe Quantität Säure neutralisirt werden und ebenso umgekehrt. So war denn gegen das Jahr 1803 der Begriff Aequivalent festgestellt, wenn das Wort auch damals noch nicht gebraucht wurde. Ungefähr in dieselbe Zeit fällt die Entdeckung des Gesetzes der multiplen Proportionen und die Aufstellung der atomistischen Theorie durch Dalton, welche beide zuerst durch Thomson's Chemie bekannt wurden.

Lassen Sie mich der Prioritätsstreitigkeiten, welche durch diese wichtigen Ansichten und Versuche hervorgerufen wurden, nur mit wenigen Worten gedenken [15]). Die Idee der atomistischen Anschauung ist eine alte, und ich habe schon beim Beginn der heutigen Vorlesung einige griechische Philosophen ge-

[14]) Berthollet, Versuch einer chemischen Statik; deutsche Uebersetzung mit Erläuterungen von Fischer I, 135. — [15]) s. in dem oben angeführten Werke von Smith.

nannt, welche die Theorie aufgestellt und vertreten haben. Diese Ansichten ziehen sich durch alle Jahrhunderte hindurch, werden bekämpft, finden aber auch stets ihre Vertheidiger, unter denen namentlich Cartesius erwähnt zu werden verdient. Die Chemiker des 18. Jahrhunderts scheinen ziemlich allgemein diesen Anschauungen gehuldigt zu haben. Ich erinnere Sie an Lavoisier's Ansichten über die Constitution der Materie, welche ich Ihnen ausführlich mitgetheilt habe, an Berthollet, der sehr häufig von Molekülen redet — mit einem Worte, es waren die Ideen des Tages und wurden wohl hauptsächlich deshalb der dynamischen Hypothese vorgezogen, weil die Annahme von discreten, von einander getrennten Massentheilchen eine einfache Erklärung der Volumverminderung durch Erkältung gab.

Dalton hat übrigens nicht behauptet, dass er diese Anschauungen in die Wissenschaft eingeführt habe. Er bemerkt in dieser Beziehung [16]):

„Die Möglichkeit der Existenz verschiedener Aggregatzustände hat zu der fast allgemein angenommenen Annahme geführt, dass alle Körper aus einer unendlichen Zahl kleiner Theilchen bestehen, die untereinander eine bald stärkere, bald schwächere Anziehungskraft ausüben, welche man Cohäsion nennt. — Diese Atome sind beständig von einer Wärmeatmosphäre umgeben, welche durch ihre Repulsivkraft den Contact der Theilchen verhindert."

Dalton zeigt aber im Verlauf seines höchst interessanten Werkes, auf welche Weise man die relativen Gewichte dieser Theilchen finden könne, und die Möglichkeit, eine solche Atomgewichtsbestimmung gegeben zu haben, ist das unsterbliche Verdienst des englischen Chemikers. Higgins hat freilich zu beweisen gesucht, dass er an dieser wichtigen Entdeckung Theil habe [17]), allein wenn man auch zugeben muss, dass Higgins die atomistische Theorie zur Erklärung der chemischen Verbindungen schon im Jahre 1789 benutzt hat [18]), so ist doch seine Ausdrucks-

[16]) Dalton, new system of chemical philosophy I, 141. — [17]) Experiments and observations on the atomic theory by W. Higgins 1814. — [18]) A comparative view of the phlogistic and antiphlogistic theories.

weise lange nicht so scharf und bestimmt wie die Dalton's, und hat er auch meines Wissens nicht von Atomgewichten gesprochen.

Dalton kam darauf, die atomistische Hypothese als Grundlage der chemischen Anschauungen zu verwerthen, nachdem er gefunden hatte, dass wenn sich zwei Körper in mehreren Verhältnissen verbinden, diese stets durch einfache Multiplen mit ganzen Zahlen ausdrückbar sind. Er untersuchte in jener Zeit die Kohlenwasserstoffe, namentlich Grubengas und Aethylen und fand, dass mit derselben Menge Wasserstoff im Aethylen genau doppelt so viel Kohlenstoff verbunden ist, als im Grubengas. Er sah dann zu, ob sich eine solche Regelmässigkeit auch bei anderen Verbindungen wiederfände und benutzte hierzu namentlich die Oxydationsstufen des Stickstoffs, wodurch er eine Bestätigung des Gesetzes erhielt. Dieses lautet: Bilden zwei Körper A und B mehrere Verbindungen und rechnet man die Zusammensetzung derselben stets auf dieselbe Gewichtsmenge des einen A aus, so stehen die damit verbundenen Mengen des Körpers B untereinander in einfachen ganzen Verhältnissen[19]. Für diese Gesetzmässigkeit, welche der Ausdruck der erhaltenen Thatsachen war, suchte sich Dalton eine Erklärung in der atomistischen Theorie.

Nach derselben entstehen die chemischen Verbindungen durch Aneinanderlagerung von Atomen der Elemente, welche selbst keine weitere Zerlegung erleiden können. Dalton sagt in dieser Beziehung[20]: „Chemische Analyse und Synthese gehen nur bis zur Theilung und Wiedervereinigung der kleinsten Theilchen. Weder Schöpfung noch Zerstörung ist im Bereich chemischer Mittel.“ Dadurch, dass Dalton dem Atom jedes Elementes ein bestimmtes, unveränderliches Gewicht beilegt und die Möglichkeit der Vereinigung mehrerer Atome zugibt, ist seine Theorie mit dem Versuch in Uebereinstimmung; derselbe wird sogar zur nothwendigen Consequenz. Je nach der Anzahl

19) Es scheint, als ob Dalton das Gesetz nie in dieser allgemeinen Form ausgesprochen habe. Vergl. Memoirs of John Dalton by W. Henry p. 79 u. folg. — 20) Dalton, new system etc. I, 212.

von Atomen, welche in eine Verbindung eintreten, gehört das entstehende Atom einer anderen Ordnung an:

Es sind die Atome der Elemente einfache Atome oder Atome erster Ordnung.

Verbindet sich 1 Atom eines Elementes *A* mit 1 Atom eines Elementes *B*, so entsteht 1 Atom zweiter Ordnung.

Verbinden sich 2 Atome eines Elementes *A* mit 1 Atom eines Elementes *B*, so entsteht 1 Atom dritter Ordnung.

Verbindet sich 1 Atom eines Elementes *A* mit 2 Atomen eines Elementes *B*, so entsteht 1 Atom dritter Ordnung.

Verbindet sich 1 Atom eines Elementes *A* mit 3 Atomen eines Elementes *B*, so entsteht 1 Atom vierter Ordnung.

Verbinden sich 3 Atome eines Elementes *A* mit 1 Atom eines Elementes *B*, so entsteht 1 Atom vierter Ordnung etc.

Ob sich auch 2 Atome eines Elementes mit 3 eines anderen verbinden können, darüber habe ich keine Angabe gefunden, doch scheint es, als ob Dalton diese Annahme für unzulässig gehalten habe. Verbindungen, die sich am einfachsten in dieser Art betrachten liessen, bestehen für ihn aus 2 zusammengesetzten Atomen; er muss selbstverständlich die Voraussetzung machen, dass auch die Atome höherer Ordnung untereinander Verbindungen eingehen können [21]).

Ich habe oben darauf hingewiesen, dass Dalton's Theorie mit den Thatsachen harmonirte; in welcher Weise er aus den Versuchen die Atomgewichte bestimmte, wollen wir jetzt beleuchten. Dabei kam es zuerst darauf an, die Anzahl der Atome in einer Verbindung festzustellen. Im Allgemeinen fällt diese nach Dalton mit den einfachst möglichen Multiplen zusammen. Er geht bei dieser Bestimmung von folgenden Grundsätzen aus [22]):

1) Kennt man von zwei Elementen nur eine Verbindung, so ist diese aus einem Atom zweiter Ordnung gebildet.

2) Existiren zwei Verbindungen derselben, so besteht die eine aus einem Atom zweiter, die andere aus einem Atom dritter Ordnung.

3) Kommen drei Verbindungen vor, so müssen in diesen

21) Dalton, new system etc. I, 213. — 22) ibid. I, 214.

1 Atom zweiter und 2 Atome dritter Ordnung angenommen werden.

So glaubte er, dass sich 5,4 Theile Kohlenstoff mit 7 Theilen Sauerstoff zu Kohlenoxyd und mit 14 Theilen zu Kohlensäure verbinden und schloss daraus, dass die erstgenannte Substanz ein Atom erster Ordnung enthalte, d. h. aus 1 Atom Kohlenstoff und 1 Atom Sauerstoff, die Kohlensäure aber aus 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atomen Sauerstoff bestehe. Im Aethylen hatte Dalton 5,4 Theile Kohlenstoff auf 1 Theil Wasserstoff, und im Grubengas auf dieselbe Menge des ersten Elementes 2 Theile Wasserstoff gefunden. Er nahm deshalb im Aethylen ein Atom zweiter Ordnung, im Grubengas ein Atom dritter Ordnung an.

Wie verfährt nun Dalton zur Bestimmung der Atomgewichte, der relativen Schwere der kleinsten Theilchen? Vor Allem muss er hierzu eine Einheit wählen, als welche er den Wasserstoff annimmt, dessen Atomgewicht er gleich 1 setzt und worauf er alle übrigen Atomgewichte bezieht. Zur Feststellung anderer Zahlen bedient er sich dann des ersten Grundsatzes. Von Wasserstoff mit Sauerstoff und mit Stickstoff war damals nur je eine Verbindung bekannt, das Wasser und das Ammoniak; aus ihren Zusammensetzungen lassen sich direct die Atomgewichte bestimmen, welche Dalton auf diese Weise zu 7 und 5 findet. Die erhaltenen Zahlen controllirt er durch die Verhältnisse der Stickstoff-Sauerstoffverbindungen [23]). Er kannte deren 4. Im Stickoxyd findet er auf 5 Theile Stickstoff 7 Theile Sauerstoff; dieses ist also das Atom zweiter Ordnung beider Elemente. In der Salpetersäure sind nach seiner Rechnung auf 5 Theile Stickstoff 14 Theile Sauerstoff, also auf 1 Atom des ersteren Gases 2 des anderen vorhanden; 10 Theile Stickstoff mit 7 Theilen Sauerstoff verbunden sollen im Stickoxydul vorkommen, in welchem er deshalb 2 Atome Stickstoff und 1 Atom Sauerstoff voraussetzt. Die salpetrige Säure aber soll auf 5 Theile Stickstoff $10^1/_2$ Theile Sauerstoff enthalten. Er hätte darin 2 Atome Stickstoff und 3 Atome Sauerstoff annehmen

23) Dalton, new system etc. I, 215.

können; er zieht vor, diesen Körper als Verbindung von Salpetersäure mit Stickoxyd zu betrachten.

Verfolgen wir Dalton noch einen Schritt weiter, so kommen wir zu Fällen, in denen seine Regeln zur eindeutigen Bestimmung nicht mehr ausreichen. Den oben angegebenen Zahlen zu Folge nimmt er das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 5,4; danach sind im Kohlenoxyd und Aethylen je ein Atom dieses Elementes mit 1 Atom Sauerstoff resp. Wasserstoff verbunden. Es fragt sich nun, warum Dalton nicht in der Kohlensäure und im Grubengas Atome zweiter Ordnung annahm; das Atomgewicht des Kohlenstoffs wäre dann 2,7 geworden und sowohl im Aethylen, wie im Kohlenoxyd hätte er 2 Atome dieses Elementes voraussetzen müssen. Seine Regeln geben darüber keinen Aufschluss und Dalton selbst schweigt. Sollte der Kohlenstoff nur mit 1 Atom in Verbindungen eintreten können?

Meiner Ansicht nach liegt deshalb in diesen Atomgewichtsbestimmungen eine gewisse Willkühr, ganz abgesehen von den Regeln selbst, auf deren Berechtigung ich später noch zurückkommen werde. Die von Dalton aufgestellten Zahlen wurden dadurch in doppelter Weise relativ, wenn ich mich so ausdrücken darf, sie waren mit 2 unbekannten Constanten behaftet. Erstens waren sie alle bestimmt in Bezug auf eine beliebige Einheit, die des Wasserstoffs, und zweitens waren sie nur relativ richtig dieser Einheit gegenüber. Das Atomgewicht des Kohlenstoffs war ja eigentlich nur als ein *multiplum* oder *submultiplum* von 5,4 gefunden worden. Dalton scheint sich freilich dieser Willkühr nicht bewusst gewesen zu sein.

Trotzdem fand seine Theorie sehr allgemeine Anerkennung; man staunte über die Einfachheit, mit welcher dieselbe die in jüngster Zeit aufgefundenen Gesetzmässigkeiten erklärte. Bei dem raschen Fortschritte, den die Wissenschaft damals machte, bedurfte man eines Anhalts, um nicht zurückzubleiben, bedurfte man eines allgemeinen Standpunktes, von dem aus man die einzelnen Thatsachen, die verschiedenen Gesetzmässigkeiten bequem übersehen konnte. Bald sollte es sich zeigen, dass diese Theorie die Feuerprobe überstehen konnte,

dass sie nicht nur im Stande war, die bekannten Erscheinungen zusammenzufassen, dass sich durch sie auch Gesetze erklären liessen, welche erst nachträglich aufgefunden wurden. Ich will zunächst von dem Volumgesetz sprechen, das Gay-Lussac im Jahre 1808 entdeckte, einige Monate nach dem Erscheinen von Dalton's geistvollem Werke.

Schon 1805 hatten Humboldt und Gay-Lussac gelegentlich ihrer gemeinschaftlichen Untersuchung über die Zusammensetzung der Luft die Volumverhältnisse, in denen sich Wasserstoff und Sauerstoff verbinden [24]), von Neuem bestimmt. Sie fanden kleine Unterschiede früheren Beobachtungen gegenüber und kamen zu dem höchst interessanten Resultate, dass Wasser aus der Verdichtung von 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff entstehe, während Meusnier und Lavoisier [25]) in der Verbindung 23 Volumtheile Wasserstoff auf 12 Theile Sauerstoff, Fourcroy, Vauquelin und Seguin [26]) aber auf 100 Wasserstoff 205 Sauerstoff gefunden hatten.

Drei Jahre später dehnte Gay-Lussac seine Versuche auf andere Gase aus [27]). Das nach ihm benannte Gesetz über die gleichmässige Ausdehnung derselben durch Temperaturerhöhung hatte er schon früher aufgefunden [28]). Er kannte ausserdem das sogenannte Mariotte'sche Gesetz, dessen Entdecker Boyle ist und welches die Beziehungen zwischen Druck und Volumen regelt; kurz er hatte alle Daten, um die direct erhaltenen Resultate auf gleichen Druck und gleiche Temperatur zu reduciren, die Basis um Versuche, wie er sie beabsichtigte, auszuführen. — Seine Untersuchung ist ein Muster von Genauigkeit und zeichnet sich hierdurch sehr vortheilhaft vor anderen experimentellen Untersuchungen jener Zeit aus. Die erhaltenen Resultate sind sehr einfach; er stellt dieselben ungefähr in folgender Weise dar: Zwei Gase verbinden sich stets nach einfachen Volumverhältnissen, und die Contraction, welche sie erleiden, also auch das

[24]) Journal de Phys. LX, 129. — [25]) Lavoisier, Oeuvres II, 360. — [26]) An. de Chimie VIII, 230; IX, 30. — [27]) Mém. de la Soc. d'Arcueil II, 207. — [28]) An. de Chimie XLIII, 137.

Volum des entstehenden Products, wenn es gasförmig ist, steht in einfachster Beziehung zu den Volumen der Bestandtheile.

So fand Gay-Lussac z. B., dass aus 2 Volumen Kohlenoxyd und einem Volumen Sauerstoff 2 Volumen Kohlensäure entstehen, dass 2 Raumtheile Stickoxydul aus 2 Theilen Stickstoff und 1 Theil Sauerstoff gebildet werden, dass sich gleiche Volumen Stickstoff und Sauerstoff zu Stickoxyd verbinden, und dass das Product die Summe der Volume der Bestandtheile annimmt, dass sich schliesslich 1 Volumen Stickstoff und 3 Volumen Wasserstoff zu 2 Volumen Ammoniak verdichten etc.

Gay-Lussac, der Dalton's atomistische Theorie sehr wohl kannte, zeigt am Schlusse seiner Abhandlung, wie die von ihm gefundenen Thatsachen mit jener Hypothese im Einklang seien, wie durch die Annahme eines für alle Gase gleichen molekularen Zustandes ihr analoges Verhalten gegen Druck- und Temperaturänderungen erklärt werde, und das von ihm gefundene Volumgesetz eine wesentliche Stütze für Dalton's Ansicht sei.

Man hätte glauben sollen, dass dieser durch eine so unerwartete glänzende Bestätigung seiner Ideen hocherfreut gewesen sei. Dem war nicht so. In dem zweiten Theile seines „new system of chemical philosophy", der im Jahre 1810 erschien, erklärte er Gay-Lussac's Versuche geradezu für falsch. Ich will versuchen, Ihnen die Gründe, welche ihn dazu bewogen, darzulegen, um so mehr, da man oft behauptet hat, Dalton hätte aus Eifersucht oder Unverstand Gay-Lussac's Verdienste bestreiten wollen.

Schon in dem ersten Theile seines Werkes hatte Dalton über die Volumverhältnisse der Gase speculirt. Er sagt dort[29]):

„Als ich über die Theorie gemischter Gase nachzudenken begann, glaubte ich, dass die Theilchen aller Gase dieselbe Gestalt haben. (Unter Gestalt der Theilchen verstehe ich den undurchdringlichen Kern zusammen mit der ihn umgebenden Wärmeatmosphäre.) Ich nahm an, dass in 1 Volumen Sauerstoff

[29]) Dalton, new System of chemical philosophy I, p. 148.

ebenso viele Atome seien, wie in 1 Volumen Wasserstoff. Später aber ward ich anderer Ansicht und es führten mich hierzu folgende Argumente: 1 Atom Stickoxyd besteht aus 1 Atom Stickstoff und 1 Atom Sauerstoff. Wären nun in gleichen Volumen gleich viele Atome, so müsste sich bei der Verbindung von 1 Volumen Stickstoff mit 1 Volumen Sauerstoff 1 Volumen Stickoxyd bilden, aber nach Henry's Versuchen entstehen ungefähr 2 Volumen; das Stickoxyd würde deshalb nur halb so viele Atome im gleichen Raume enthalten können, als Stickstoff oder Sauerstoff.“

Auf diese Auseinandersetzungen weist Dalton in seiner Erwiederung hin und fährt dann fort[30]):

„Gay-Lussac macht die Hypothese, dass sich die Gase nach einfachen Volumen verbinden; seine Ansicht über Volume ist dieselbe wie die meinige über Atome, und wenn es bewiesen werden könnte, dass alle Gase in gleichen Räumen eine gleiche Anzahl von Atomen enthielten, so würden beide Hypothesen identisch sein, nur dass die meinige allgemeine Gültigkeit hat, während die von Gay-Lussac nur auf Gase anwendbar ist. Gay-Lussac hat sich überzeugen können, dass ich früher eine gleiche Hypothese, wie er sie jetzt annimmt, gemacht hatte, dass ich sie aber als unhaltbar verliess.“

Ausserdem zeigt Dalton die geringe Uebereinstimmung zwischen Gay-Lussac's und Henry's Resultaten, was ihn in seinem Schlusse, dass Ersterer schlecht gearbeitet habe, bestärkt. — Nicht zu läugnen ist, dass Dalton's Argumentation in gewisser Beziehung gerechtfertigt ist. War einmal die atomistische Theorie als Grundlage für die chemischen Speculationen gewählt, so konnte das Volumgesetz, wie es Gay-Lussac ausgesprochen hatte, nur dann damit in Harmonie gebracht werden, wenn die Annahme zulässig war, dass in gleichen Räumen aller Gase eine gleiche Anzahl kleinster Theilchen vorhanden sei, womit die physikalischen Eigenschaften der Gase übereinstimmten. Dalton aber schien es, als ob die Versuche von

30) Dalton, new System of chemical philosophy I, p. 556.

Gay-Lussac und von Henry eine solche Voraussetzung unmöglich machten. Auch die von ihm aufgestellten 3 Regeln sprachen gegen die Richtigkeit dieser Hypothese (es hätten z. B. im Wasser auf 1 Atom Sauerstoff 2 Atome Wasserstoff angenommen werden müssen) und es mag sein, dass dieses für Dalton ein Grund war, so entschieden gegen Gay-Lussac aufzutreten.

Nach diesen Auseinandersetzungen wird es Ihnen klar geworden sein, dass eine wirkliche Schwierigkeit vorhanden war, Gay-Lussac's Gesetz mit der atomistischen Theorie in Uebereinstimmung zu bringen. Avogadro hat zuerst gezeigt, wie dieselbe umgangen werden kann[31]). Der italienische Physiker unterscheidet *molécules intégrantes* und *molécules élémentaires*, was wir der Kürze und Einfachheit wegen mit Molekül und Atom übersetzen wollen. Die physikalischen Eigenschaften der Gase (Gleichheit des Verhaltens gegen Druck und Temperaturänderungen) führen Avogadro darauf hin, in gleichen Volumen aller Gase eine gleiche Anzahl von Molekülen anzunehmen, deren Entfernungen von einander im Verhältniss zu ihrer Masse er so gross voraussetzt, dass sie keine Anziehungen mehr auf einander ausüben. Diese Moleküle sollen aber noch nicht die letzten Theile der Materie darstellen, unter dem Einflusse chemischer Kräfte sollen sie sich noch weiter zerlegen können. Nach Avogadro lösen sich also die Körper (Elemente und Verbindungen) beim Uebergange in den Gaszustand noch nicht in untheilbare Partikeln auf, sondern nur in die *molécules intégrantes*, welche aus den *molécules élémentaires* zusammengesetzt sind. Er begründet diese seine Ansicht durch folgende Betrachtungen: Soll das aus gleichen Volumen von Stickstoff und Sauerstoff ohne Contraction entstehende Stickoxydgas ebenso viele Moleküle enthalten wie jene, so darf die Verbindung nicht in einer Aneinanderlagerung vorher getrennter Moleküle bestehen, welche nothwendig eine Verminderung der Anzahl von Partikeln zur Folge haben würde, sondern sie muss durch einen Austausch

31) Journal de Physique LXXIII, 58.

zu Stande kommen. Sowohl das Stickstoff- wie das Sauerstoffmolekül müssen sich in zwei Theile (Atome) spalten, welche sich dann gegenseitig vereinigen.

Während also vor der Verbindung das Gasgemisch aus ungleichartigen Molekülen besteht, von denen die eine Hälfte aus 2 Atomen Stickstoff, die andere aus 2 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt ist, wird das Verbrennungsproduct eine homogene, aber ebenso grosse Anzahl von Theilen enthalten, welche durch die Aneinanderlagerung von 1 Stickstoff und 1 Sauerstoffatom entstanden sind. Auch die Betrachtung der Volumverhältnisse bei der Bildung von Ammoniakgas führt auf eine Theilung der Gaspartikeln von Elementen. Alle diese Erörterungen werden am einfachsten, wenn man für Volum direct Molekül (*molécule intégrante*) gebraucht, welche Begriffe Avogadro's Definition nach für den Gaszustand identisch sind. Aus den Gay-Lussac'schen Zahlen findet man dann, dass das Molekül Ammoniak aus $^1/_2$ Molekül Stickstoff und $^3/_2$ Molekülen Wasserstoff besteht, dass das Molekül Wasser $^1/_2$ Molekül Sauerstoff und 1 Molekül Wasserstoff enthält etc. Macht man die einfachste Hypothese in Bezug auf Zerlegbarkeit des Moleküls, so dass man nur nicht genöthigt ist, Theile von Atomen einzuführen, so muss nicht nur das Molekül Wasserstoff, sondern auch die Moleküle von Sauerstoff und Stickstoff aus 2 elementaren Atomen bestehen, und dann geben die Volumverhältnisse, in denen sich die Gase verbinden, die Anzahl chemisch kleinster Theile, welche dabei zusammentreten. Avogadro findet, dass z. B. 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff zur Wasserbildung nöthig sind, dass im Ammoniak auf 3 Atome des ersteren Gases 1 Atom Stickstoff vorhanden ist etc., kommt also zu ganz anderen Resultaten als Dalton.

Er hebt dies ausdrücklich in seiner Abhandlung hervor und weist darauf hin, wie er bei seinen Bestimmungen von einem physikalisch berechtigten Grundsatze ausgehe, während Dalton's Regeln willkührliche Annahmen enthielten, dass letzterer, falls er physikalische und chemische Atome (*molécules intégrantes* und *élémentaires*) identificiren wolle, vorauszusetzen gezwungen

werde, dass bei Verbindungen ohne Contraction die zusammengetretenen Atome weiter als die unverbundenen von einander entfernt sind.

Aus den Dichtigkeiten der Gase findet Avogadro ihre Molekulargewichte. Er dehnt übrigens seine Betrachtungen auch auf feste Elemente aus und nimmt dabei seine Zuflucht zu mehr oder weniger gewagten Hypothesen. So findet er das Molekulargewicht des Kohlenstoffs 11,3, das des Schwefels 31,3, das des Wasserstoffs gleich 1 gesetzt, also Zahlen, die mit den heute angenommenen sehr nahe übereinstimmen. Ich will Sie nicht mit den weiteren Details dieser höchst interessanten Abhandlung ermüden, ich will nur noch bemerken, dass Avogadro auch die Möglichkeit aus 4 oder 8 etc. Atomen bestehender Moleküle von Elementen zugibt, und glaubt, dass die Natur gerade hierdurch den Unterschied zwischen einfachen und zusammengesetzten Körpern ausgeglichen habe.

Von ähnlichen Grundideen geleitet, schreibt 3 Jahre später (1814) Ampère eine Abhandlung über diesen Gegenstand[32]. Doch sind seine Folgerungen weniger einfach, da er gleichzeitig durch die Stellung der Atome im Molekül die Krystallform der Körper zu erklären suchte. — Diese Speculationen fanden übrigens nur wenig Beachtung in der chemischen Welt. Es scheint, als ob man einen Unterschied zwischen Molekül und Atom für nicht berechtigt hielt, und so übten weder Avogadro's noch Ampère's Ideen einen sofortigen Einfluss auf die Wissenschaft aus. Dies mag auch dadurch erklärt werden, dass diese Hypothesen nur für gasförmige Körper zu eigentlich entscheidenden Resultaten über die im Molekül enthaltene Anzahl von Atomen und hierdurch zur Bestimmung von Atomgewichten führten; für feste und flüssige Substanzen war sie bei weitem nicht ausreichend. So suchten denn die Chemiker nach neuen Anhaltspunkten; der nächste Anstoss in dieser Richtung ward durch Wollaston gegeben.

Dieser hatte 1808 eine Arbeit über die kohlensauren Salze

32) Ann. de Chim. XC, 43.

gemacht[33]), welche gleichzeitig mit einer Untersuchung der oxalsauren Salze durch Thomson erschien[34]). In den Abhandlungen dieser Chemiker wurde gezeigt, dass die Kohlensäure mit 1 und 2 Theilen, die Oxalsäure mit 1, 2 und 4 Theilen Kali Verbindungen bilden kann. Diese Versuche machten grossen Eindruck, da man damals nur wenige Thatsachen in dieser Richtung kannte, welche mit Schärfe nachgewiesen worden waren; sie wurden deshalb eine wesentliche Stütze für das Gesetz der multiplen Proportionen. Wenn aber so einerseits Wollaston Einfluss auf die rasche Anerkennung übte, welche die atomistische Theorie fand und deshalb auch von Autoritäten als ein Anhänger derselben betrachtet wird[35]), so hat er doch durch eine spätere Abhandlung[36]) dazu beigetragen, dass ein Theil der Chemiker das Atom, als eine zu unbestimmte Basis für die chemischen Betrachtungen, aufgab.

Im Jahre 1814 hält Wollaston seinem Landsmanne Dalton nicht mit Unrecht vor, wie unsicher und willkührlich seine Bestimmung der Anzahl Atome in einer Verbindung sei und wie dadurch die Atomgewichte ganz hypothetische Zahlen seien, weshalb man sie seiner Ansicht nach nicht adoptiren dürfe. Er räth, statt des Begriffes Atom das Aequivalent einzuführen, welches Wort er zum ersten Male gebraucht. Wollaston kannte Richter's Arbeiten sehr wohl[37]) und leitet den Begriff Aequivalent hauptsächlich aus dessen Untersuchungen ab. Ich muss übrigens gleich jetzt bemerken, dass für ihn nicht nur 2 Basismengen äquivalent (gleichwerthig) sind, welche durch dieselbe Säuremenge neutralisirt werden, oder die Quantitäten von Metall, welche sich gegenseitig niederschlagen, welche sich also mit demselben Gewicht Sauerstoff verbinden, sondern dass er seine Bestimmungen weit über diese Grenzen ausdehnt, ohne sich wie es scheint klar geworden zu sein, dass er in denselben

33) Phil. Trans. 1808 p. 96. — 34) ibid. p. 63. — 35) ibid. 1814, p. 1. — Ann. de chim. XC, 138. — 36) Kopp, Gesch. d. Chemie II, 373. — 37) Schon Wollaston (l. c.) bemerkt, dass Wenzel's Analysen nicht mit dem Neutralitätsgesetz übereinstimmen.

Fehler verfällt, den er Dalton vorhält. Ich gehe sogar noch weiter und behaupte, dass gerade durch ihn die Unsicherheit vergrössert worden ist, indem er zuerst das Aequivalent in dem Sinne von Atom gebrauchte, also auch jenem die vage Bedeutung verlieh, welche diesem anhaftete; es führte diese Abhandlung die Chemiker hauptsächlich zu der Verschmelzung beider Begriffe, zu der stillschweigenden Annahme, die Atome seien äquivalent, welche bekanntlich unrichtig ist und grosse Verwirrungen verursacht hat.

Ich will Ihnen eine kleine Probe von Wollaston's Bestimmungen geben, damit Sie wenigstens eine Idee seiner Methode erhalten und sich selbst von der Richtigkeit meines Urtheils überzeugen können: Wollaston geht von dem Aequivalent des Sauerstoffs aus, das er gleich 10 setzt; daraus bestimmt er das Aequivalent des Wasserstoffs zu 1,3, offenbar weil sich 1,3 Theile Wasserstoff mit 10 Theilen Sauerstoff (nach den damaligen Bestimmungen) zu Wasser verbinden; äquivalente Mengen sind also für Wollaston die Quantitäten, in denen sich die Körper vereinigen. Wie verfährt er aber, werden Sie fragen, bei Körpern, die sich in mehreren Verhältnissen verbinden; z. B. beim Kohlenstoff? Kennt er hier mehrere Aequivalente? Nein, ist die Antwort, er scheint nicht einmal daran zu denken, dass solches überhaupt möglich sein könne. Das Aequivalent des Kohlenstoffs giebt Wollaston zu 7,5 an und bestimmt es aus dem der Kohlensäure, welches nach ihm 27,5 ist. Freilich gibt er keinen Grund an, warum er gerade diese Zahl gewählt und es bleibt uns selbst überlassen, dies ausfindig zu machen. Man könnte sich nun vorstellen, dass Wollaston die Menge Kohlensäure als Aequivalent bezeichnet, welche eine Basismenge sättigt, die gerade 10 Theile Sauerstoff enthält, wobei er also immer die obige Ansicht festgehalten haben müsste, dass Verbindungsgewicht mit Aequivalent identisch sei. Er wird aber dadurch gezwungen, seinen eigenen Zahlen zufolge, in der Kohlensäure auf 1 Aequivalent Kohlenstoff 2 Aequivalente Sauerstoff anzunehmen. In diesem Falle waren also Verbindungsgewicht und Aequivalent nicht mehr identisch; das eine war doppelt so gross als das

andere. Dass derartige Resultate bei seiner Methode unvermeidlich waren, hätte ihm sofort klar sein müssen, da er das Gesetz der multiplen Proportionen kannte. Wollaston hält sich übrigens bei dieser Consequenz durchaus nicht auf; er würdigt sie keines Wortes; fährt mit seinen Aequivalentbestimmungen unbeirrt fort, wobei wir ihm jedoch nicht folgen wollen, da sie uns weiter kein Interesse darbieten.

Ich glaube Ihnen nachgewiesen zu haben, dass Wollaston's Aequivalente an ähnlichen Unsicherheiten leiden wie Dalton's Atomgewichte, und dass die von ihm ausgesprochenen Ansichten ein Rückschritt zu nennen sind, weil er glaubte, es nur mit realen, unzweideutigen, von jeder Hypothese befreiten, Begriffen zu thun zu haben.

Vielleicht erscheint Ihnen das hier ausgesprochene Urtheil hart und ungerecht, allein wenn Sie die weitere Entwicklung der Chemie verfolgen und sich überzeugt haben, dass die nächsten Jahrzehnte gerade durch diese Verwechslung zwischen Aequivalent und Atom oder, wenn Sie wollen, Verbindungsgewicht an einem rascheren Fortschritt gehemmt wird und dass es der heftigsten Kämpfe bedurfte, um von Neuem eine Scheidung der Begriffe herbeizuführen, so werden auch Sie sich vielleicht zu meiner Ansicht bekehren. Freilich trägt Wollaston die Schuld nicht allein; auch in Deutschland entstand eine Schule, wahrscheinlich durch ihn angeregt, welche diese Ideen vertrat. Anfangs freilich noch beherrscht durch Berzelius' mächtigen Einfluss, später jedoch, namentlich Anfangs der vierziger Jahre, tonangebend. — Die Einzelheiten dieser höchst interessanten Entwicklungen werde ich Ihnen nicht vorenthalten. In der nächsten Vorlesung muss ich aber Ihre Aufmerksamkeit zunächst den elektrischen Erscheinungen zuwenden, welche in jener Zeit einen grossen Einfluss auf unsere Wissenschaft ausübten.

Fünfte Vorlesung.

H. **Davy**'s elektrochemische Theorie. — Entdeckung der Alkalimetalle. — Discussion über ihre Constitution. — Enthält die Salzsäure Sauerstoff? — Wasserstoffsäurentheorie.

Denken Sie sich in die Zeit zurück, in der die Alkalien für einfache, unzerlegbare Substanzen gehalten wurden und Sie können leicht begreifen, mit welchem Enthusiasmus die chemische Welt die Entdeckung des Kaliums und des Natriums begrüsste. Sie Alle kennen die wunderbaren Eigenschaften dieser Elemente, ihr metallisches Aussehen und ihr geringes specifisches Gewicht; ihre Veränderlichkeit an der Luft, ihre leichte Entzündlichkeit auf Wasser u. s. w., kurz, Sie werden sich nicht wundern, dass, nachdem man Körper mit solchen Eigenschaften gesehen hatte, man sich allen möglichen Illusionen Preis gab und auf die Idee kam, die bis jetzt bekannten Substanzen seien nur Verbindungen und es stehe der Chemie noch bevor, die wahren Elemente, welche in ihren Eigenschaften dem Kalium und Natrium gleichen sollten, zu entdecken. Sie werden ferner begreifen, wie man die Kraft, welche solche Leistungen hervorbrachte, bewunderte, wie man sie überschätzte. Von ihr hielt man Alles für möglich und die Richtung, welche die Chemie jetzt zu gehen hatte, lag Allen klar vor Augen; es war eine elektrochemische Richtung. Der galvanische Strom, dieses in jener Zeit noch so neue Agens, hatte das Wunder vollbracht, er war selbst ein Wunder — mit seiner Hülfe war es gelungen, die Verbindungen in ihre wahren Ele-

mente zu zerlegen, kein Wunder also, dass man diese Kraft mit der, welche die Verbindungen erzeugt, mit der Affinität, für identisch hielt. Man glaubte hierdurch eine Erklärung für zwei Dinge gegeben zu haben, welche beide einer solchen bedurften: für die elektrischen und die chemischen Erscheinungen; gleichzeitig waren sie untereinander in Zusammenhang gebracht. Damals erschien die Ausbildung der elektrochemischen Theorien als das höchste Ziel unserer Wissenschaft; heute sehen Sie dieselben verlassen. Auf den ungeheuren Enthusiasmus ist eine eben solche Gleichgültigkeit gefolgt. Da wo man früher die Geheimnisse der Natur, den Aufbau der verwickeltesten Verbindungen zu entdecken glaubte, sieht man heute gewöhnliche Zersetzungserscheinungen, denen man nur eine secundäre Bedeutung zur Feststellung der Constitution zuschreibt; die elektrischen Eigenschaften der Körper, die zu jener Zeit auch ihre Stelle im System anzeigten, treten in der unseren ganz zurück bei der Bestimmung der chemischen Natur der Substanzen.

Es ist dies ein Beispiel, wie man solcher in der Geschichte jeder Wissenschaft auffindet: eine grosse Leistung wird überhoben; Alles Andere soll dagegen verschwinden, alle Anstrengungen werden auf Ausbildung dieser Richtung verwendet und es wird ein System aufgestellt, welches diese Erscheinungen zur Basis hat. Da erscheinen Thatsachen im Widerspruch mit den so entstandenen Ansichten. Für die Einen Grund genug, die Theorie zu verlassen, für Andere nur ein Sporn, dieselbe auch mit den neuen Versuchen in Harmonie zu bringen, was sie zwingt, ihre Zuflucht zu Hypothesen zu nehmen. So entwickelt sich ein Streit, der erst endet, wenn den Verehrern der älteren Ansichten die Augen aufgehen, wenn sie erkennen, wie sehr man die Anfangs so einfache und elegante Theorie verunstaltet hat. Nun fällt Alles darüber her und Niemand kann mehr begreifen, wie man sich jemals von solchen Ansichten hat leiten lassen können. Da, wo man früher höchste Weisheit zu erkennen glaubte, sieht man jetzt grösste Thorheit; so ändern sich die Zeiten!

Auch den elektrochemischen Theorien erging es ähnlich;

bedenkt man die erstaunlichen Entdeckungen, welche mittelst des galvanischen Stromes zu Tage kamen, so begreift man die Bedeutung, welche man damals den elektrischen Erscheinungen für chemische Theorien beilegte, und ich glaube fast annehmen zu dürfen, dass wir ähnlich handeln würden, wenn wir in dieselbe Lage kämen. Hören Sie und urtheilen Sie selbst!

Im Jahre 1790 entdeckte Galvani[1]), dass bei gleichzeitiger Berührung von Muskel und Nerv eines Frosches durch zwei verschiedene Metalle, welche untereinander in leitender Verbindung stehen, derselbe in Zuckungen geräth. Galvani's Erklärung dieser Thatsache ward 1792 von Volta bestritten[2]) und durch eine andere ersetzt. Lange sehen wir die Frage nach der Ursache des elektrischen Stromes discutiren: Genügt die Berührung zweier Metalle, Elektricität zu erzeugen oder müssen dieselben durch einen flüssigen, zersetzbaren Leiter getrennt sein. Sie wissen wohl, welche Entscheidung wir heute der Frage unseren wissenschaftlichen Principien gemäss geben müssen, wenn auch die entgegengesetzte Ansicht noch nicht streng widerlegt ist[3]). Hier können wir uns nicht weiter mit diesen Theorien beschäftigen, welche der Physik und nicht der Chemie angehören.

Nicholson und Carlisle machten im Jahre 1800 die Beobachtung[4]), dass bei der Entladung der galvanischen Säule durch Wasser, dieses in seine Bestandtheile Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt wird. Vielfach wurde versucht, ähnliche Erscheinungen auch bei anderen Substanzen hervorzurufen, doch rührt die erste grössere Arbeit über die Art der Zersetzung chemischer Vebindungen durch den elektrischen Strom von Berzelius und Hisinger her und wurde im Jahre 1803 publicirt[5]). Die beiden Forscher studirten wesentlich die Einwirkung der dynamischen Elektricität auf Salzlösungen, ferner auf Ammoniak, Schwefelsäure u. s. w. Ihr Apparat war so eingerichtet, dass sie die an den verschiedenen Polen ausge-

1) De viribus el. in motu musculari commentarius. — 2) Memoria sull Electricita animale. — 3) vergl. Wiedemann, Galvanismus I, 25. — 4) Gilbert, Ann. d. Physik VI, 350. — 5) Annales de Chimie LI, 167.

schiedenen Bestandtheile getrennt auffangen konnten. Auf diese Weise gelangten sie zu dem höchst merkwürdigen Resultate, dass sich die Körper hinsichtlich ihres Verhaltens dem galvanischen Strom gegenüber in zwei Gruppen theilen lassen; dass sich der Wasserstoff, die Metalle, die Metalloxyde, die Alkalien, die Erden u. s. w. am negativen Pol, der Sauerstoff, die Säuren u. s. w. dagegen am positiven Pol der Kette ausscheiden. Ausserdem glaubten sie Beziehungen entdeckt zu haben zwischen den zersetzten Quantitäten der Stoffe, ihren gegenseitigen Affinitäten und den Elektricitätsmengen der Kette.

Ueber die Ursache der Zersetzung sprechen sie sich nur sehr unbestimmt aus; sie glauben, man könne dieselbe durch eine grössere oder geringere Anziehung erklären, welche die Elektricität auf die verschiedenen Körper ausübe.

Ich wende mich nun zu Humphry Davy's Untersuchungen, die, wie er selbst sagt, im Jahre 1800 begonnen haben[6]. Er eröffnete dieselben mit einer scheinbar ganz unbedeutenden Frage. Schon bei den ersten Versuchen über die Wasserzersetzung[7] glaubte man bemerkt zu haben, dass durch die Elektrolyse alkalische und saure Substanzen entständen. Cruishank[8] und Brugnatelli[9] bestätigten diese Beobachtung und man glaubte an eine Verwandlung des Wassers in Alkalien und Säuren unter dem Einfluss der Elektricität. Dieser Ansicht war schon Simon[10] entgegengetreten und H. Davy hat sie durch entscheidende Versuche widerlegt[11].

Er lässt die Zersetzung in Gefässen von verschiedenem Material vor sich gehen; in Glas, Achat, Gold u. s. w. und überzeugt sich, dass die Art und die Menge der auftretenden Körper hierbei verändert wird, was ihn zu der Annahme einer Zersetzung des Gefässes führt. Aber selbst wenn er die Zerlegung in goldenen Bechern ausführt, bemerkt er das Auftreten des flüchtigen Alkalis (Ammoniaks) und der Salpetersäure. Diese, so schliesst er jetzt, können ihre Entstehung der Luft (dem Stick-

[6]) Phil. Trans. 1807, 2. — [7]) Nicholson's Journ. IV, 183. — [8]) Ann. de chim. XXXVII, 233. — [9]) Phil. Mag. IX, 181. — [10]) Gilbert, Ann. der Physik 1801, 5. Heft; Ann. de chim. XLVI, 106. — [11]) Bakerian Lecture 1806.

stoff) verdanken, welche im Wasser absorbirt gewesen. Um sich von der Richtigkeit dieser Ansicht zu überzeugen, lässt er die Zersetzung in geschlossenen Räumen vor sich gehen, pumpt die Luft über dem Wasser aus und stellt eine Wasserstoffatmosphäre her. Es gelingt ihm so nachzuweisen, dass durch die Wirkung des elektrischen Stromes das reine Wasser in seine Bestandtheile Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt wird, dass dabei aber keinerlei Verwandlung desselben eintritt und dass alle derartigen Beobachtungen entweder durch eine Einwirkung auf das Gefäss, in welchem der Versuch vorgenommen wurde, oder durch eine Verunreinigung des Wassers zu erklären sind.

Diese Arbeit ist in vieler Hinsicht vergleichbar mit den ersten Versuchen Lavoisier's [12]). In beiden Fällen wird eine auf ungenauer Beobachtung beruhende Angabe zu widerlegen gesucht und zwar nicht durch Speculation, nicht durch die Behauptung, dieselbe stehe mit allgemeinen Ansichten u. s. w. im Widerspruch, sondern es werden den früheren oberflächlichen Versuchen Experimente mit genauester Beachtung aller Bedingungen entgegengestellt, und in beiden Fällen wird der Zweck erreicht; die falsche ältere Ansicht wird durch eine richtige ersetzt. Oft werden solche Resultate, wie die hier von Lavoisier und Davy erhaltenen, negative genannt; allein Sie werden mir sicher beistimmen, wenn ich behaupte, dass sie das Siegel der Grossartigkeit an sich tragen.

Freilich bleibt Davy hierbei nicht stehen. Er untersucht jetzt die Zerlegung von Salzlösungen und findet Hisinger's und Berzelius' Angaben bestätigt. Doch verfährt er mit noch grösserer Umsicht und sucht die Phänomene genauer zu verfolgen. Es stehen ihm alle Mittel zu Gebote und er versagt sich keines.

Die directe Beobachtung zeigt Davy, dass durch den Strom der Wasserstoff, die Alkalien, die Metalle u. s. w. an dem negativen Pol, der Sauerstoff und die Säuren am positiven Pol ausgeschieden werden. Er schliesst daraus, dass die ersteren Sub-

[12]) S. p. 23.

stanzen eine positive elektrische Energie, der Sauerstoff und die Säuren aber eine negative Energie erhalten haben, dass hier wie immer die entgegengesetzt elektrisirten Körper sich anziehen und dass deshalb die positiven sich am negativen Pol ausscheiden und umgekehrt. Durch diese Annahme hat Davy eine Vorstellung, oder wenn Sie wollen, eine Erklärung für die im Stromkreis beobachteten Zersetzungserscheinungen gewonnen. Er geht aber einen Schritt weiter und sucht alle chemische Verbindung und Trennung auf ähnliche Ursachen zurückzuführen.

Volta, wie Sie wissen[13]), hatte angenommen, dass die blosse Berührung zwei heterogener Körper hinreicht, dieselben in entgegengesetzte elektrische Zustände zu versetzen; diese Hypothese erklärte ihm und seinen zahlreichen Anhängern das Entstehen des elektrischen Stromes. Davy bekannte sich zu dieser Ansicht und suchte ihre Richtigkeit durch directe Versuche nachzuweisen[14]). Er berührte trockene, isolirte Säuren mit Metallen und zeigte mittelst des Goldblattelektrometers, dass erstere hierdurch negativ, die Metalle aber positiv elektrisch werden; ähnliche Erscheinungen beobachtete er beim Reiben von Schwefel an Kupfer; ersterer wurde negativ, letzteres positiv. Davy fand dann weiter, dass diese elektrische Spannungen, welche z. B. im letzten Falle bei gewöhnlicher Temperatur nur unbedeutend sind, beim Erwärmen beträchtlich zunehmen und beim Schmelzpunkt des Schwefels sehr gross sind. Bei noch weiterer Temperaturerhöhung vereinigen sich dann die beiden Körper unter Glüherscheinung und die erhaltene Verbindung ist unelektrisch. Hieraus schliesst Davy, dass die Verbindung in einem Austausch der entgegengesetzten Elektricitäten beruht und dass Wärme und Licht, welche gleichzeitig auftreten, eine Folge sind dieses Austausches. Chemische Affinität wird nach ihm durch verschiedenes elektrisches Verhalten hervorgebracht, und mit dem grösseren oder geringeren Unterschiede wächst die Verwandtschaft oder sie nimmt ab.

13) Brugnatelli, Ann. di Chim. XIII. u. XIV; vergl. auch Ann. de Chimie XL, 225. — 14) Phil. Trans. 1807, 32.

Bei bedeutender Spannungsdifferenz tritt bei dem Ausgleich Feuererscheinung auf, bei schwach elektrisirten Körpern werden nur geringe Mengen von Wärme frei; immer aber müssen, wenn überhaupt Verbindung eintreten soll, die elektrischen Energien die Cohäsion der Substanzen überwinden können. Davy sucht die Abhängigkeit der chemischen Verwandtschaft von dem elektrischen Zustande direct nachzuweisen, indem er sagt[15]):

„Wie die chemische Anziehung zwischen zwei Körpern aufhört, sobald man den einen künstlich in einen anderen elektrischen Zustand versetzt, als der ist, den er gewöhnlich besitzt, d. h. indem man ihm denselben elektrischen Zustand gibt, den der andere hat, so kann man auch ihre Affinität vermehren, indem man ihre natürlichen elektrischen Energien erhöht. So wird z. B. das Zink der Oxydation unfähig, wenn es negativ elektrisirt wird, das Silber dagegen verbindet sich sehr leicht mit Sauerstoff, wenn es stark positiv elektrisch ist. Aehnliches gilt für andere Metalle.“

An einer andern Stelle bemerkt er, dass die chemische Anziehung, wenn keine Cohäsion vorhanden wäre, den elektrischen Kräften proportional sein müsste; beides sind für ihn Wirkungen derselben Kraft; erstreckt sich diese auf die Massen der Körper, so entsteht Elektricität, bei der Erregung der kleinsten Theilchen Affinität[16]). Durch den elektrischen Strom wird den Atomen die bei der Verbindung freigewordene Elektricität wieder zugeführt und hierdurch tritt die Zerlegung ein; dabei geht der positive Körper an den negativen Pol und umgekehrt.

Sie werden mir zugeben, dass diese Theorie von einer einfachen, klaren Idee ausgeht und dass sie hieraus die Beobachtungen in leicht verständlicher Weise erklärt; sie erfüllt also die Bedingungen, welche man an eine wissenschaftliche Hypothese stellen kann und sichert ihrem Begründer, Davy, für immer den Namen eines Genies. Sein Ruhm verbreitete sich rasch und als es ihm ein Jahr später gelang, die Metalle der Alkalien zu entdecken, da schien es, als ob erst er der Che-

[15]) Phil. Trans. 1807, 39. — [16]) Davy, Elements of chem. philosophy, p. 165.

mie den richtigen Weg gezeigt habe. Freilich waren es nur kurze Sonnenblicke, die Davy's Theorie erleuchteten; nach 10 Jahren schon sehen wir dieselbe verschwinden. Sie musste fallen, sobald die Berührung heterogener Körper nicht mehr als Quelle der Elektricitätserregung angesehen wurde, und diese Ansicht ward sehr lebhaft angegriffen. Namentlich Ritter suchte zu zeigen [17]), dass galvanische Ströme nur dann entstehen, wenn gleichzeitig chemische Zersetzungen stattfinden; er nahm an, dass die elektrischen Erscheinungen eine Folge der chemischen Processe sind, dass aber die Berührung nicht hinreiche, elektrische Zustände hervorzurufen.

Hiermit war Davy's Theorie nicht in Einklang zu bringen; sie wurde aufgegeben, nicht aus chemischen, sondern aus physikalischen Gründen; aber schon war ein neues System entstanden, welches die Stelle des alten mit Erfolg einnehmen konnte. Es ist die elektrochemische Theorie von Berzelius. Ich verschiebe ihre Besprechung jedoch auf die nächste Vorlesung, da sie mich nöthigt, auf Berzelius' Arbeiten überhaupt einzugehen und ich jetzt Davy's Einfluss auf die Chemie noch dadurch näher charakterisiren will, dass ich Ihnen Einiges über seine Entdeckung des Kaliums und Natriums mittheile, und daran die Discussion über die Natur dieser Körper knüpfe.

Bei seinen Untersuchungen über die Verwandlung des Wassers in saure und basische Körper hatte Davy Gelegenheit gehabt, die zersetzende Kraft des elektrischen Stromes kennen zu lernen, da demselben nicht einmal Glas, Achat oder Feldspath zu widerstehen vermocht hatten. Er kam so auf die Idee, auch die Alkalien dieser Einwirkung auszusetzen, um sie in ihre Bestandtheile, wenn solche vorhanden, zu trennen [18]). Er wendet zu dem Versuche zuerst wässerige concentrirte Lösungen von Kali und Natron an, und da es ihm hier nicht gelingt, die Zersetzungsproducte zu erhalten, so leitet er den Strom durch geschmolzenes Aetzkali. Er bemerkt jetzt die Bildung kleiner

17) Ritter, elektrisches System, S. 49; siehe auch Gehler's physik. Wörterbuch IV, 795. — 18) Phil. Trans. 1808, 1.

Metallkugeln, die aber mit lebhaftem Glanz verbrennen, sobald sie mit der Luft in Berührung kommen. Durch zweckmässige Einrichtungen gelingt es ihm jedoch, kleine Mengen von Kalium und Natrium zu isoliren und ihre wesentlichsten Eigenschaften zu studiren. Beiläufig will ich bemerken, dass er das Kalium nur im flüssigen Zustande erhält; nachgewiesen haben erst Gay-Lussac und Thénard, welche 1808 die Darstellung der Alkalimetalle mittelst Reduction durch Eisen lehrten[19]), auf diese Weise weit grössere Quantitäten der neuen Körper zu ihrer Verfügung hatten und auch reinere Materialien benutzten, dass auch das Kalium bei gewöhnlicher Temperatur fest ist.

Ich kann mich hier nicht darauf einlassen, Ihnen die vollständige Geschichte des Kaliums und Natriums vorzutragen, welche dadurch an Interesse gewinnt, dass alle Versuche Davy's durch die französischen Chemiker sofort controllirt werden, dass diese dann auch selbständige Resultate zu Tage fördern, die Davy wieder anzweifelt u. s. w.; allein ein Punkt dieser ziemlich lebhaft geführten Discussion scheint mir wichtig genug, unsere Aufmerksamkeit zu verdienen: die Ansicht über die Constitution des Kaliums und Natriums und ihre Beziehung zu den Alkalien.

Davy hatte beobachtet, dass bei der Zerlegung der Alkalien das Kalium oder Natrium am negativen Pol auftritt, während am positiven Pol gleichzeitig Sauerstoff entwickelt wird[20]). Er hatte ausserdem gefunden, dass die neuen Körper die Eigenschaft haben, Metalloxyde zu reduciren[21]) und glaubte zu wissen[22]), dass sich beim Verbrennen derselben in Sauerstoff das Alkali regenerire. Aus diesen Resultaten zieht er den Schluss, dass die Alkalien Metalloxyde sind und dass die von ihm entdeckten Körper eben jene Metalle darstellen[23]). Für diese Ansicht sprachen die physikalischen Eigenschaften derselben, namentlich ihr Metallglanz, während ihr geringes specifisches Gewicht ein Grund, doch kein genügender, gegen die Annahme zu sein schien. Davy schlägt daher für die Substanzen die Namen

19) Ann. de Chim. LXV, 325. — 20) Phil. Trans. 1808, 6. — 21) ibid. p. 19. — 22) ibid. p. 8. — 23) ibid. p. 32.

Potassium und *Sodium* vor, welche schon durch ihre Endung die metallische Natur ausdrücken sollen.

Diese Hypothese über die Constitution der Alkalien steht damals so fest bei Davy, dass er auch viele andere Körper, über deren Zusammensetzung man noch nicht recht im Klaren war, für Oxyde hält. So nimmt er, wie seine Zeitgenossen, in der Salzsäure Sauerstoff an und stellt entgegen den Versuchen Berthollet's[24]) die Behauptung auf, dass auch das Ammoniakgas eine Sauerstoffverbindung sei[25]), vermuthet die Anwesenheit dieses Elementes in der Kieselsäure, welche er zu reduciren sucht[26]), in den Erden, deren Reduction ihm bekanntlich gelungen ist[27]), schliesslich aber auch im Phosphor und Schwefel[28]), eine Ansicht, welch durche Gay-Lussac und Thénard widerlegt wurde[29]).

Einige Zeit später, als er mit der Untersuchung des Ammoniumamalgams beschäftigt ist[30]), welches kurz vorher von Seebeck entdeckt[31]) und durch Berzelius und Pontin näher studirt worden war[32]) und dessen Verhalten er dem der übrigen Amalgame analog findet, nimmt er an, dass dasselbe entstehe durch Verbindung des Quecksilbers mit einer metallähnlichen hypothetischen Substanz, dem Ammonium, welches selbst Wasserstoff und Ammoniak enthalte. Indem er dann das Ammonium den Metallen gegenüberstellt, kommt er dazu, diesen eine ähnliche Constitution zuzuschreiben, wie jenem, d. h. auch in ihnen Wasserstoff vorauszusetzen, welcher ihre Verbrennlichkeit erklären konnte. Davy giebt dies als eine Möglichkeit, welche er sehr richtig mit Cavendish's Phlogistontheorie identisch erkennt und selbstverständlich auch auf das Kalium und Natrium ausdehnt.

Ungefähr gleichzeitig gelangten auch Gay-Lussac und

24) Mémoires de l'Academie 1785, p. 324; stat. chim. II, 280. — 25) Phil. Trans. 1808, p. 35. — 26) ibid. 1810, p. 59. — 27) ibid. 1810, p. 16, 62 etc. — 28) ibid. 1809, 67 etc.; Ann. de Chimie LXXVI, 145. — 29) Rech. physico-chimiques I, 187. — 30) Phil. Trans. 1810, p. 37. — 31) Gehlen, Journal für Chemie und Physik V, 482. — 32) Bibliothèque brit. 1809, p. 122, Nro. 323 und 324.

Thénard zu derselben Ansicht[33]). Sie hatten die Einwirkung des Kaliums auf Ammoniakgas untersucht und dabei unter Wasserstoffentwicklung die Bildung einer grünen Substanz (des Kaliumamids) beobachtet. Bei diesem Versuche, welchen sie quantitativ ausführten, fanden sie die Menge des entwickelten Wasserstoffgases gleich der, welche dasselbe Gewicht Kalium aus Wasser frei gemacht haben würde, und zeigten ausserdem, dass durch die Zersetzung der grünen Substanz, neben Kali das gesammte angewendete Ammoniak regenerirt werde. Sie erklärten sich diese Beobachtungen durch die Annahme, dass das Kalium aus Kali und Wasserstoff bestehe, dass letzterer sowohl bei Behandlung mit Wasser als mit Ammoniak in Freiheit gesetzt werde, wobei sich gleichzeitig das Alkali mit Wasser oder Ammoniak verbinde. Für sie war also das Kaliumamid aus Ammoniak und Kali zusammengesetzt, in welche Bestandtheile es sich bei der Einwirkung des Wassers zerlegen sollte.

Davy war unterdessen zu seiner ersten Erklärungsweise zurückgekehrt und greift jetzt die neuesten von Gay-Lussac und Thénard erhaltenen Resultate an[34]). Doch steht er hinsichtlich der Genauigkeit des Versuchs hinter seinen Gegnern zurück, während er glücklicher und geistreicher ist in Bezug auf die Interpretation. Für ihn rührt die Wasserstoffentwicklung bei der Einwirkung des Kaliums auf das Ammoniak von einer Zersetzung des letzteren her. Die grüne Substanz ist nach ihm aus Kalium und dem Rest des Ammoniakgases zusammengesetzt. Bei der Behandlung mit Wasser zerfällt dieses in seine Bestandtheile, regenerirt Ammoniak und gibt seinen Sauerstoff an das Kalium ab, welches hierdurch in Kali übergeht[35]). — Da er ausserdem das geschmolzene Aetzkali für wasserfrei hält, so findet er in den Bedingungen der Darstellung des Kaliums einen Grund gegen seinen Wasserstoffgehalt.

Gay-Lussac und Thénard verharren Anfangs in ihrer früheren Idee, Kalium und Natrium seien Wasserstoffverbindun-

33) Ann. de chim. LXVI, 203. — 34) ibid. LXX, 244 Anmerk. — 35) ibid. LXXV, 168, u. f., 264.

gen[36]), sie werden darin durch Berthollet's[37]) und D'Arcet's[38]) aus jener Zeit stammenden Angabe über den Wassergehalt des geschmolzenen Kali unterstützt. Im Jahre 1811 treten sie aber zu Davy's Ansicht über[39]). Der Grund ihres Meinungswechsels ist in folgenden Thatsachen zu finden: Sie hatten beobachtet, dass der durch Verbrennung des Kalium entstehende Körper von Kali verschieden ist, mehr Sauerstoff als dieses enthält[40]), und machen darauf aufmerksam, dass der Wasserstoffgehalt des Kalium einen Wassergehalt des neuen Oxydes bedinge, da bei der Verbrennung das Auftreten von freiem Wasser nicht bemerkt werde. Da nun weiter ihr Körper von trockner Kohlensäure in Sauerstoff und kohlensaures Kali zerlegt wird, so führt die Hypothese von der Zusammensetzung des Kalium zu der Annahme von Wasser in Salzen, bei denen die Analyse keines anzeigt.

Von jener Zeit an ward die Unzerlegbarkeit der Metalle nicht mehr bezweifelt. Damals wurde auch durch entscheidende Versuche Gay-Lussac's und Thénard's die elementare Natur von Phosphor und Schwefel auf's Neue begründet[41]) und durch Berthollet Sohn der Sauerstoffgehalt des Ammoniak als Irrthum erkannt[42]).

Lassen Sie mich hieran noch eine wissenschaftliche Discussion zwischen Davy einerseits und Gay-Lussac und Thénard andererseits knüpfen, welche insofern von Bedeutung ist, als sie dazu führte, Lavoisier's Säuretheorie umzustossen. Es handelt sich um die Zusammensetzung der Salzsäure. Sie wissen, wenigstens habe ich in einer früheren Vorlesung erwähnt, dass Lavoisier auch in dieser, ebenso wie in allen Säuren, Sauerstoff annahm. Die Gegenwart desselben war freilich niemals nachgewiesen worden, allein die allgemeine Theorie verlangte solches, und da sie fast ohne Ausnahme anerkannt war, so schien die Gegenwart von Sauerstoff in der Salzsäure nicht

[36]) Ann. de chimie LXXV, 299. — [37]) Mém. de la Soc. d'Arcueil II, 53. — [38]) Ann. de chimie LXVIII, 175. — [39]) Rech. phys. chim. II, 250 etc. — [40]) Ibid. I, 125. — [41]) Ann. de chimie LXXIII, 229. — [42]) Mém. de la Soc. d'Arcueil II, 268.

bezweifelt zu werden. Ich sage „fast allgemein anerkannt", denn Berthollet z. B. war anderer Ansicht. Derselbe hatte 1787 die von Scheele entdeckte Blausäure untersucht[43]) und darin nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff gefunden; man wusste ausserdem durch Scheele's Untersuchungen, dass der Schwefelwasserstoff nur die Substanzen enthält, welche der Name andeutet, und so hielt sich denn Berthollet für berechtigt, auch andere Elemente neben dem Sauerstoff als säureerzeugend zu betrachten[44]). Er scheint übrigens mit dieser Meinung nicht viele Anhänger gefunden zu haben, und was die Salzsäure betrifft, so nahm er darin auch Sauerstoff an. Das Chlor wurde als oxydirte Salzsäure betrachtet, es sollte durch Sauerstoffaufnahme aus dieser entstehen.

In diesen Ansichten ward man durch Henry's Versuche und die Deutung, die er ihnen gab, bestärkt[45]). Derselbe liess elektrische Funken schlagen durch gasförmige Chlorwasserstoffsäure, die über Quecksilber aufbewahrt war, und erhielt Wasserstoffgas, während gleichzeitig das Metall angegriffen wurde, wie er glaubte, durch freien Sauerstoff. Dies führte ihn zu der Annahme von Wasser in der Salzsäure, was allgemein Anklang fand, da hiermit die Untersuchungen Anderer übereinzustimmen schienen.

Davy hatte im Jahre 1808 die Chlorwasserstoffsäure durch Kalium zersetzt[46]) und auf diese Weise Wasserstoff und Kochsalz erhalten, das er auch durch Verbrennen von Natrium in Chlor dargestellt hatte. Er wies 1809 nach, dass die Chlormetalle (*muriates*) beim Erhitzen mit Phosphorsäure oder Kieselsäureanhydrid nicht zerlegt werden, dass aber sofort Zersetzung eintritt, sobald man Wasserdampf über das Gemenge leitet[47]). Davy glaubte in der Henry'schen Hypothese die Erklärung dieses Versuches zu finden: die Salzsäure konnte sich erst ausscheiden, sobald sie die zu ihrer Existenz nöthige Wassermenge vorfand. In jener Zeit zeigten Gay-

[43]) Ann. de chimie I, 30. — [44]) Berthollet, stat. chimique II, 8. — [45]) Phil. Trans. 1800, p. 191. — [46]) ibid. 1809, p. 91. — [47]) ibid. 1809, p. 93.

Lussac und Thénard, dass sich bei der Einwirkung dieser Säure auf Silberoxyd neben Chlorsilber Wasser bildet, welches sie als vorher schon in der Salzsäure enthalten annahmen [48]. Sie führten dann die Synthese des mehrfach erwähnten Körpers aus, indem sie Chlor und Wasserstoff dem Sonnenlichte aussetzten [49]. Bei dieser Gelegenheit stellten sie eine vollständige Theorie für Salzsäuregas und Chlor auf, mit der sie alle Versuche erklären konnten [50]. Für sie ist der erstere Körper die Verbindung eines unbekannten Radicals, des *muriaticum*, mit Sauerstoff und Wasser; Chlor dagegen ist wasserfreie Salzsäure mit mehr Sauerstoff verbunden oder auch gewöhnliche Salzsäure weniger Wasserstoff, wodurch sich dann der oben erwähnte Versuch der synthetischen Bildung des Chlorwasserstoffs sehr einfach erklärt. In ebenso logischer Weise lassen sich die übrigen hierher gehörigen Thatsachen aus dieser Hypothese folgern. Freilich bemühten sich die beiden französischen Gelehrten vergebens, den vermutheten Sauerstoffgehalt direct nachzuweisen; ohne Erfolg leiteten sie salzsaures Gas über glühende Kohle, keine Veränderung war bemerkbar und mag wohl dieses negative Resultat sie zu einer anderen Interpretation geführt haben [51]. Sie weisen darauf hin, dass auch die Hypothese, das Chlor (*acide muriatique oxygené*) sei ein einfacher Körper und die Salzsäure die Wasserstoffverbindung desselben, als Basis den beobachteten Erscheinungen dienen könne; sie ziehen aber vor, der alten Ansicht treu zu bleiben.

H. Davy, der wie es scheint, selbständig zu dieser Annahme geführt wird, nennt sich einen entschiedenen Anhänger derselben [52]. Er legt grossen Werth darauf, dass sie mit der ursprünglichen Idee Scheele's, wonach Chlor dephlogistirte Salzsäure war, übereinstimme, und sucht sie durch neue Argumente und Versuche zu stützen. Er macht darauf aufmerksam, dass das Chlor nicht durch Entziehung von Sauerstoff, sondern

48) Rech. phys. chim. II, 118. — 49) Ibid. II, 159. — 50) Mém. de la Soc. d'Arcueil II, 339; Bullet. de la Soc. phil. Nro. 18, Mai 1809. — 51) Mém. de la Soc. d'Arcueil II, 357. — 52) Ann. de chimie LXXVI, 112 u. 129.

nur bei der Behandlung mit wasserstoffhaltigen Körpern in Salzsäure übergeht, dass dasselbe ein neutraler Körper ist, und dass dies bei Zugrundelegung der alten Hypothese nicht mit der Lavoisier'schen Theorie übereinstimme, da man anzunehmen gezwungen werde, dass aus einer Säure durch Zuführung von Sauerstoff eine gegen Lackmus indifferente Substanz entstehe; schliesslich hält er den Chemikern vor, zu wie vielen hypothetischen Substanzen man seine Zuflucht nehmen müsse, wenn man die ältere Ansicht aufrecht erhalten wolle, während die neue die Thatsachen in einfachster Weise interpretire.

Gay-Lussac und Thénard geben dies nicht zu. Im Jahre 1811, als sie ihre Untersuchungen vollständig unter dem Titel: *Recherches physico-chimiques* publicirten, stellen sie beide Theorien nebeneinander und zeigen wie beide den Thatsachen genügen[53]). Trotzdem erklären sie sich gegen das neue System. Der Grund, den sie dafür geben, verdient angeführt zu werden: Wäre das Chlor ein einfacher Körper, so müsste das trockne Kochsalz beim Lösen in Wasser dieses zersetzen, damit salzsaures Natron entsteht, was ihnen mehr als unwahrscheinlich vorkommt. Nebenbei waren sie zu grosse Verehrer von Lavoisier, um einen von diesem aufgestellten Satz wie den, dass alle Säuren Sauerstoff enthalten, so leichten Kaufes Preis zu geben.

Nicht lange half jedoch ihr Sträuben, die Macht der Thatsachen war stärker als sie, und Gay-Lussac war ein viel zu klarsehender Kopf, um ihnen gegenüber blind zu sein. Uebrigens waren es namentlich seine eigenen Versuche über das Jod[54]), das Courtois aufgefunden und Clément[55]) beschrieben hatte, dessen Analogie mit dem Chlor er erkannte und hervorhob, und die Entdeckung der Jodwasserstoffsäure, welche ihn im Jahre 1813 zu einem Anhänger der Davy'schen Ansicht machten. Von nun an bricht sich diese immer mehr Bahn, und selbst Berzelius vermag nicht, die Richtung der Ideen zu verändern, obgleich er in einer Abhandlung von 1815 sich alle erdenkliche Mühe

[53]) Rech. phys. chim. II, 94. — [54]) Ann. de chimie XCI, 5. — [55]) Moniteur 1813, Nro. 336 u. 346.

gibt, die Chemiker von dem gewagten Schritt zurückzuhalten [56]). Nachdem er darauf hingewiesen hat, dass die Hypothese des *muriaticum* noch immer im Stande ist, den Thatsachen Rechnung zu tragen, macht er darauf aufmerksam, wie nur diese mit der allgemeinen Säuretheorie übereinstimme, während man durch die Annahme, dass in der Salzsäure kein Sauerstoff vorhanden sei, eine Scheidewand ziehe zwischen dieser Verbindung und den übrigen Säuren, mit welchen sie doch die grösste Aehnlichkeit zeige. Auch die Salze würden dann in zwei Classen zerfallen müssen, d. h. man wäre gezwungen, in einer Gruppe von Körpern, deren Verhalten doch in jeder Beziehung ähnlich sei, Unterschiede in der Constitution anzunehmen. Er glaubt ferner aus den Verbindungsgesetzen schliessen zu dürfen, dass das Chlor kein Element sei. Ich gehe darauf nicht näher ein, da seine Argumente nur wenig Erfolg hatten. Er kam damit zu spät, Gay-Lussac's Untersuchung der Blausäure (aus demselben Jahre [57])) beweist unwiderleglich die saure Natur dieser Verbindung und ihren Mangel an Sauerstoff, und so kann auch Berzelius Lavoisier's Definition der Säuren und des acificirenden Princips nicht aufrecht erhalten.

Sie werden es nicht wunderbar finden, dass man sich jetzt nach einer anderen Ursache umsah, welche gewissen Körpern einen sauren Charakter verleiht. Der Begriff Säure erschien damals so bestimmt, die in diese Classe gezählten Körper waren so entschieden getrennt von allen anderen Substanzen, dass man sich nothwendig nach dem Grunde fragen musste, welcher diesen Unterschied bedingte. Es ist ausserdem nicht zu läugnen, dass Lavoisier und selbst die Chemiker dieser Zeit in gewisser Beziehung noch von den Ideen der griechischen Philosophen beherrscht waren. So wie diese allgemeine Eigenschaften dem Gehalt an einem gemeinsamen Bestandtheil zuschrieben und in demselben gewissermassen jene personificirten, so wie sie z. B. die Verbrennlichkeit durch die Gegenwart an Feuermaterie er-

56) Schweigger's Journ. für Chemie XIV, 66. — 57) Ann. de Chimie CV, 136.

klärten, so glaubte Lavoisier und seine Anhänger in dem Sauerstoff das säureerzeugende Princip gefunden zu haben.

Dem entsprechend sehen wir auch Davy, nachdem er überzeugt war, dass die Salzsäure nur Wasserstoff und Chlor enthält, die Ansicht aussprechen, es sei das Chlor in derselben das acificirende Princip, der Wasserstoff die Basis, das Radical[58]. Später führt Gay-Lussac[59] für die sauerstofffreien Säuren den Namen Wasserstoffsäure „Hydracides" ein und rechnet hierzu die Salzsäure, Blausäure, den Schwefelwasserstoff und die Jodwasserstoffsäure. Wenn auch die Ursache der sauren Natur eher in dem Chlor, Jod etc. als im Wasserstoff gefunden wurde, so war dieser doch der ihnen gemeinschaftliche Bestandtheil und zur Bildung eines Namens daher besser geeignet. Davy's Untersuchungen über Chlorsäure und Jodsäure führen ihn zu viel allgemeineren Anschauungen. „Die sauren Eigenschaften sollen nicht durch Verbindung mit einem besonderen Element hervorgerufen werden, sondern sie entstehen durch besondere Verbindungen verschiedener Elemente"[60].

Damals sucht er nachzuweisen, dass im Sauerstoff nicht der Grund liegen könne, welcher den eigenthümlichen Charakter der Säure bestimmt. Denn wenn man z. B. dem Kochsalz Sauerstoff hinzufügt, so wird die Neutralität der Verbindung nicht gestört, während andererseits die Sättigungscapacität der Chlorsäure nicht geändert wird, wenn man ihr allen Sauerstoff entzieht. Dies veranlasst Davy, die Chlorsäure nicht mehr als ein Oxyd des Radicals Chlor zu betrachten (gemäss der Lavoisier'schen Ansicht), welches im Hydrat mit Wasser verbunden ist; er findet, dass sie ohne letzteres nicht bestehen kann, und sieht sie deshalb als eine ternäre Verbindung von Wasserstoff, Chlor und Sauerstoff an. Auch die Existenz des Euchlorin, welches er aus Chlorsäure und Salzsäure erhält[61], gibt ihm einen Grund gegen die Lavoisier'sche Hypothese über Säuren.

[58]) Phil. Trans. 1810, 231. — [59]) Ann. de Chimie XCI, 148, XCV, 162. — [60]) Phil. Trans. 1815, 218. — [61]) Ibid. 1811, 155.

In Davy's Erörterungen finden sich die Grundlagen einer neuen Säuretheorie, doch hat er sie nicht weit genug verfolgt, sie hätten sonst vielleicht die Scheidung, die man jetzt zwischen sauerstofffreien und sauerstoffhaltigen Säuren zu machen anfing, vermieden. Aehnliches gilt auch von Dulong. Dieser hat 1815 der französischen Akademie eine Abhandlung vorgelesen, worin er seine Ansicht über Säuren niedergelegt hat. Leider scheint jedoch die Arbeit nicht in extenso gedruckt worden zu sein, ich kann Ihnen daher nur Weniges darüber berichten[62]. Dulong untersuchte damals die Oxalsäure (Kleesäure), und das Verhalten einiger Salze derselben, welche beim Erhitzen Wasser abgeben, brachte ihn auf die Idee, man könne den genannten Körper als eine Wasserstoffverbindung der Kohlensäure, als Hydrokohlensäure, betrachten. Beim Sättigen mit einem Metalloxyd verbindet sich der Sauerstoff desselben mit dem Wasserstoff der Oxalsäure zu Wasser, welches ausgetrieben werden kann, und eine Verbindung von Kohlensäure mit Metall bleibt zurück. Wir finden hier (bei Dulong und Davy) zum ersten Male die Ansicht vertreten, dass das bei der Salzbildung entstehende Wasser nicht vorher schon in der (Sauerstoff-) Säure enthalten sei, und dass im Salz nicht ein Metalloxyd, sondern das Metall als solches vorkommt.

Es wird uns berichtet, dass Dulong Aehnliches auch für die übrigen Säuren angenommen habe, doch ist uns leider die Entwicklung seiner Ideen nicht überliefert. Uebrigens fanden damals derartige Hypothesen nur wenig Anklang; von den verschiedensten Seiten wurden Stimmen laut, welche dieselben verdammten. Gay-Lussac erklärte sich entschieden dagegen[63], und Berzelius, der in jener Zeit anfing einen massgebenden Einfluss auszuüben, führte jetzt, nachdem auch er die Existenz von sauerstofffreien Säuren zugeben musste, eine strenge Grenze ein zwischen diesen und den sauerstoffhaltigen Verbindungen dieser Classe, zwischen den Haloid- und den Amphidsalzen.

62) Mém. de l'Acad. 1813—1815 p. CXCVIII.; siehe auch Schweigger's Journ. f. Chem. XVII, 229. — 63) Vergl. das Citat in Kopp's Gesch. d. Chem. III, p. 22.

Wir dürfen jedoch nicht diesen einzelnen Punkt aus Berzelius' System herausgreifen; wir müssen dasselbe im Zusammenhang betrachten. Seine Ansichten sind von grösster Bedeutung, da sie während zwanzig Jahren die theoretische Chemie beherrschten. Wir wollen denselben deshalb die nächste Vorlesung widmen.

Sechste Vorlesung.

Berzelius und sein chemisches System. — Dulong's und Petit's Gesetz. — Isomorphismus. — Prout'sche Hypothese. — Dumas' Dampfdichtebestimmungen. Gmelin und seine Schule.

Berzelius erhebt den Dualismus zur Basis seiner Theorien. Schon vor ihm hatte man die meisten Verbindungen als aus zwei Theilen bestehend angesehen. Eine einheitliche Betrachtungsweise in dieser Hinsicht wurde durch die elektrochemischen Erscheinungen im höherem Grade möglich, und diese in die Wissenschaft ein- und durchgeführt zu haben, ist das grosse Verdienst von Berzelius.

Für ihn werden zusammengesetzte Körper durch Nebeneinanderlagerung von Atomen hervorgebracht [1]). Aus den kleinsten Theilchen der Elemente entstehen so die Verbindungen erster Ordnung, welche ihrerseits zur Bildung der Verbindungen zweiter Ordnung Anlass geben u. s. w. Den Grund der Vereinigung zweier Atome sucht Berzelius, wie seine Vorgänger, in der Affinität, der Verwandtschaft, allein es ist für ihn, wie für Davy, diese wieder eine Folge der elektrischen Eigenschaften der kleinsten Theilchen. Er unterscheidet sich aber sehr wesentlich von dem englischen Chemiker in der Art, wie er die

[1]) Essai sur la théorie des proportions chimiques et sur l'influence de l'Electricité. 1819, p. 26. S. auch Berzelius, Lehrbuch der Chemie 1. Auflage, 3. Band 1. Abtheilung, vergl. auch Schweigger's Journal für Chemie und Physik VI. 119. 1812.

elektrische Vertheilung annimmt. Man kann auch, ganz abgesehen davon, die beiden Theorien hinsichtlich ihrer Bedeutung für unsere Wissenschaft nicht vergleichen. Davy hatte wohl geniale Ideen ausgesprochen, in welcher Weise er sich die chemischen und elektrischen Erscheinungen zusammenhängend denke; er hat aber niemals versucht, aus diesen Hypothesen, mittelst derer man eine Reihe von Thatsachen vortrefflich erklären könnte, eine Theorie zu machen, welche zur Grundlage eines chemischen Gebäudes hätte dienen können. Dies hat erst Berzelius gethan — er hat es sich zur Lebensaufgabe gemacht, ein einheitliches System, welches auf alle bekannten Thatsachen anwendbar war, in der Chemie durchzuführen, und er hat es erreicht. Seine Ansichten haben daher für die Entwicklung der Chemie eine weit grössere Bedeutung als die von Davy.

Nach Berzelius entsteht Elektricität nicht erst durch die Berührung zweier Körper, sondern sie ist eine Eigenschaft der Materie, und zwar werden in jedem Atom zwei entgegengesetzte elektrische Pole vorausgesetzt[2]); dieselben enthalten aber nicht gleiche Mengen von Elektricität, die Atome sind unipolar, die Elektricität des einen Pols herrscht über die des anderen vor, so dass jedes Atom (also auch jedes Element) entweder positiv oder negativ elektrisch erscheint. In dieser Beziehung lassen sich die einfachen Körper in eine Reihe ordnen, so dass stets der vorhergehende elektronegativer ist als der folgende (Spannungsreihe). Der Sauerstoff steht oben an, er ist absolut elektronegativ[3]), während die anderen Körper nur relativ positiv oder negativ sind, je nachdem man sie mit Elementen vergleicht, die vor oder nach ihnen in der elektrischen Reihe kommen. Die Spannungsreihe stellt übrigens nicht eine Verwandtschaftstafel in dem Geoffroy-Bergmann'schen Sinne dar, sie drückt nicht die Affinität der einzelnen Körper zum Sauerstoff z. B. aus — Berzelius hat Berthollet's Leh-

[2]) Essai etc. p. 85. — [3]) Schweigger, Journal f. Chemie VI, 129 nennt Berzelius den Sauerstoff elektropositiv.

ren nicht vergessen, die Verwandtschaft ist nichts Constantes, von den physikalischen Bedingungen Unabhängiges, wie es diese specifische Unipolarität sein soll; auch weiss der schwedische Forscher wohl, dass der Sauerstoff den Metallen durch Kohle oder Schwefel, also durch elektronegative Körper entzogen werden kann. Die Affinität ist hauptsächlich bedingt durch die Intensität der Polarität, durch die Menge von Elektricität, welche in beiden Polen enthalten ist. Diese aber ist variabel, sie ist veränderlich, namentlich mit der Temperatur. Im Allgemeinen steigt sie bei Wärmezufuhr, und so erklärt sich, weshalb gewisse Verbindungen erst bei höherer Temperatur vor sich gehen etc. [4]).

Bei der Vereinigung zweier Elemente legen sich die Atome mit ihren entgegengesetzten Polen nebeneinander und tauschen die freien Elektricitäten aus, wodurch Wärme und Lichterscheinungen hervorgerufen werden. Gleichzeitig erklärt sich der alte Grundsatz: Corpora non agunt nisi soluta, denn nur im flüssigen Zustand ist eine freie Beweglichkeit der kleinsten Partikeln möglich. — Wird eine Verbindung dem elektrischen Strome ausgesetzt, so ertheilt dieser den Atomen wieder ihre ursprüngliche Polarität, wodurch dann dieselbe in ihre Bestandtheile zerfällt.

Eine Verbindung erster Ordnung ist elektrisch (also auch chemisch) nicht wirkungslos, da bei der Vereinigung nur je ein Pol neutralisirt wird; sie ist noch unipolar und kann weitere Verbindungen (zweiter Ordnung) eingehen, die auch wieder mit elektrischen Kräften begabt sind; doch nehmen die Intensitäten derselben ab, je höher die Ordnung der Verbindung ist, da sich im Allgemeinen die stärkeren Pole zuerst ausgleichen. Nach Berzelius hängt die specifische Unipolarität der Oxyde nur von dem mit Sauerstoff verbundenen Radical oder Element ab. Jener erzeugt die elektropositivsten und elektronegativsten Körper (Alkalien

[4]) Lehrb. d. Chemie III. 1. Abth. 79.

und Säuren); er kann nicht in beiden Fällen die Ursache sein und ist es deshalb in keinem Fall [5]).

Alle chemischen Actionen, also auch die dabei auftretenden Wärme- und Lichterscheinungen, werden nach Berzelius durch Elektricität hervorgebracht, „diese ist die erste Thätigkeitsursache der uns umgebenden Natur." [6])

Soll ein Körper *C* die Verbindung *AB* zersetzen, so dass *B* frei wird, so muss *C* eine grössere Menge elektrischer Polarität von *A* neutralisiren können, als es *B* thun kann. Ferner tritt nur dann ein doppelter Austausch zwischen *AB* und *CD* ein, wenn in *AC* und *BD* die elektrischen Polaritäten besser ausgeglichen sind, als sie es vorher waren. Bei derartigen Reactionen nimmt Berzelius wie Berthollet einen Einfluss der vorhandenen Quantität und der Cohäsion auf die resultirenden Erscheinungen an, unterscheidet sich aber von diesem dadurch, dass er die Affinität von der Sättigungscapacität unabhängig, als Function der elektrischen Polarität betrachtet.

Diese Theorie wird die Basis der dualistischen Anschauungsweise. Berzelius begründet sie durch folgende Worte [7]):

„Sind die elektrochemischen Ansichten richtig, so folgt daraus, dass jede chemische Verbindung einzig und allein von zwei entgegengesetzten Kräften, der positiven und der negativen Elektricität, abhängt, und dass also jede Verbindung aus zwei durch die Wirkung ihrer elektrochemischen Reaction vereinigten Theilen zusammengesetzt sein muss, da es keine dritte Kraft gibt. Hieraus folgt, dass jeder zusammengesetzte Körper, welches auch die Anzahl seiner Bestandtheile sein mag, in zwei Theile getrennt werden kann, wovon der eine positiv, der andere negativ elektrisch ist. So z. B. ist das schwefelsaure Natron nicht aus Schwefel, Sauer-

[5]) Lehrb. d. Chem. III, 1. Abth. 81. — [6]) Man könnte sich dies durch die Annahme erklären, dass der positive Pol des Sauerstoffs unendlich schwach ist, was in Uebereinstimmung steht mit der Hypothese, nach welcher dieses Element absolut elektronegativ ist. — [7]) Ibid. p. 85.

stoff und Natrium zusammengesetzt, sondern aus Schwefelsäure und Natron, die wiederum in einen positiven und negativen Bestandtheil getrennt werden können. Ebenso kann auch der Alaun nicht als unmittelbar aus seinen Elementen zusammengesetzt betrachtet werden, sondern er ist als das Product der Reaction zwischen schwefelsaurer Thonerde als negatives Element auf das schwefelsaure Kali als positives Element anzusehen, und so rechtfertigt die elektrochemische Theorie das, was ich über die zusammengesetzten Atome erster, zweiter, dritter Ordnung etc. gesagt habe."

Wie Sie hieraus erkennen, hatte sich Berzelius eine bestimmte Ansicht über die Constitution der Verbindungen gebildet; er ging darin so weit, dass er die unmittelbarste Annahme, die Substanz sei aus ihren elementaren Bestandtheilen zusammengesetzt, für nicht zulässig hielt; er glaubte die Anordnung der Atome in den Verbindungen, hauptsächlich durch die Spaltung, welche sie unter dem Einfluss des elektrischen Stromes zeigten, so genau zu kennen, dass er nur Eine bestimmte Auffassung für möglich hielt.

Als Anhang zu den Verbindungen betrachtet Berzelius die Lösungen, welche er nicht in eine Classe mit ihnen stellt, schon deshalb, weil bei denselben ein Wärmeverbrauch beobachtet wird, dabei also kein elektrischer Ausgleich statthaben kann [8]).

Ehe ich mich zu den weiteren Darlegungen des Berzelius'schen Systems, namentlich zu der interessanten Methode seiner Atomgewichtsbestimmungen wende, will ich Einiges über die Nomenclatur [9]) und Zeichenlehre [10]) anführen, welche derselbe schon einige Jahre früher vorgeschlagen hatte. Ich kann mich dabei um so kürzer fassen, als die erstere nur eine Vervollkommnung der durch Guyton, Lavoisier, Berthollet und Fourcroy [11]) eingeführten Methode ist, und Ihnen Beides wohl bekannt sein dürfte, ich mich also auf das beschränken

8) Lehrbuch der Chemie, III, 1. Abthl., p. 86. — 9) Journal de Physique LXXIII, 253. — 10) Essai sur la théorie etc. p. 111. — 11) Vergl. p. 34.

kann, was von wesentlicher Bedeutung ist oder Berzelius' Standpunkt charakterisirt.

Die Körper zerfallen in ponderable und imponderable. Zu den letzteren gehört die Elektricität, der Magnetismus, Wärme und Licht. Die ersteren werden eingetheilt in Elemente und Verbindungen, Lösungen und Gemenge. Zu den einfachen Körpern rechnet er die Metalle und die Metalloïde. Er gebraucht hier ein Wort, dessen sich schon Erman vor ihm zur Bezeichnung der Alkali und Erdmetalle bedient hatte[12]; doch erst Berzelius gibt ihm die Bedeutung, die wir ihm noch heute beilegen.

Die Sauerstoffverbindungen heissen entweder Oxyde oder Säuren. Diejenigen Körper dieser Classe, welche weder basische noch saure Eigenschaften haben und verhältnissmässig wenig des negativen Elementes enthalten, werden Suboxyde genannt. Die basischen salzbildenden Sauerstoffverbindungen werden durch Oxyde bezeichnet; bildet ein Element oder Radical zwei Körper dieser Art, so werden diese durch die Endung des Speciesnamens unterschieden, was in der lateinischen Nomenclatur, wie sie Berzelius vorschlägt, sehr leicht ausführbar ist, z. B. oxydum ferrosum (mit geringerem Sauerstoffgehalt) und oxydum ferricum. Schliesslich werden noch die Superoxyde unterschieden, die verhältnissmässig viel Sauerstoff enthalten und reducirt werden müssen, ehe sie Salze bilden.

Interessant ist, was Berzelius über die Verbindungen mit Wasser anführt; dieses kann nach ihm in dreierlei Form mit den Körpern vereinigt vorkommen. Entweder es spielt die Rolle einer Säure, wie in den ätzenden Alkalien, oder die einer Basis, wenn es sich mit Säuren verbindet. In beiden Fällen wird es Hydratwasser genannt und von dem Krystallwasser unterschieden, welches mit den Salzen zusammentritt und aus diesen entfernt werden kann, ohne dass dieselben hierdurch in ihrer Natur wesentlich geändert werden.

12) Gilbert, Ann. Physik. XLII, 45.

Berzelius' Zeichensprache ist ihm originell und hat sich bisher stets als überaus praktisch bewiesen, so dass wir seinen Vorschlag fast ohne Aenderung beibehalten haben. Es wird dabei das Atomgewicht eines Elementes durch den Anfangsbuchstaben seines Namens in lateinischer Sprache ausgedrückt; durch Nebeneinandersetzen der Zeichen erhält man die Atome (Atomgewichte) der Verbindungen. Kommen mehrere Atome eines Elementes in dieser vor, so wird die Zahl, welche dies andeutet, rechts oben (oder unten) neben den Buchstaben gesetzt. Eine Ausnahme hiervon machen die sogenannten Doppelatome (zwei Atome eines Elementes, die zusammen vorkommen); bei ihnen wird das Atomzeichen durchstrichen[13]. So z. B. bedeutet Ħ $= H^2$ zwei Atome Wasserstoff, ĦO $= H^2O$ ein Atom Wasser, bestehend aus zwei Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff etc.

Bei complicirteren Verbindungen werden mehrere Buchstaben von anderen durch das Zeichen $+$ getrennt; die Art der Theilung ist durch die dualistische Ansicht bedingt. Der Kürze wegen wird das Atom Sauerstoff manchmal durch einen Punkt, das Atom Schwefel durch einen senkrechten Strich dargestellt, welche bei Verbindungen über das Zeichen des betreffenden Elementes gesetzt werden, eine Schreibart, die übrigens jetzt verlassen ist.

Wir wollen es bei diesen Andeutungen bewenden lassen und zu einem weit wichtigeren Gegenstand des Berzelius'schen Systems übergehen, zu der Art, wie er die Anzahl Atome in einer Verbindung bestimmte. Er war der Erste, welcher dabei rein chemischen Thatsachen Rechnung trug. Dalton's Regeln verwirft er vollständig, indem er mit Recht auf ihre Grundlosigkeit hinweist: „Wenn nur eine Verbindung bekannt ist, so liegt doch etwas Willkührliches in der Idee, ohne alle Rücksicht auf die übrigen Verhältnisse dieser Verbindung anzunehmen, dass sie aus einem Atom eines jeden Elementes bestehe[14].“

13) Lehrbuch d. Chemie III. 1. Abth. 116. — 14) Ibid. 94.

Dass übrigens Gesetzmässigkeiten existiren müssen, welche die Anzahl der sich untereinander verbindenden Atome regeln, sucht Berzelius durch folgende Worte zu begründen[51]):

„Könnten sich eine unbegrenzte Anzahl Atome eines Elementes mit unendlich vielen Atomen eines anderen Elementes verbinden, so würden daraus unendlich viele Verbindungen entstehen, die sich in ihrer Zusammensetzung so wenig unterscheiden würden, dass selbst unsere besten Analysen keine Differenz zeigten. Die Ansicht, dass die Körper aus untheilbaren Atomen bestehen, durch deren Aneinanderlagerung die chemischen Verbindungen zu Stande kommen, reicht also noch nicht aus, um die multiplen Proportionen zu erklären; es müssen noch besondere Gesetze bei der Verbindung der Atome obwalten, welche die Zahl der Verbindungen beschränken, und es sind vorzüglich diese Gesetze, von denen die chemischen Proportionen abhängen."

Den ersten Anhaltspunkt findet er in Gay-Lussac's Volumgesetz.

Dies scheint ihm eine unzweideutige Entscheidung der Frage zu gestatten, indem für ihn Atom und Volum bei einfachen Gasen identisch sind. „Wir kennen z. B. mit voller Sicherheit die relative Anzahl von Atomen des Stickstoffs und Sauerstoffs in den Oxydationsstufen des Stickstoffs, die des Stickstoffs und Wasserstoffs im Ammoniak, die des Chlors und Sauerstoffs in dessen Oxydationsstufen u. s. w." [16]). Bei den Gasen findet das Gesetz der multiplen Proportionen seine Bestätigung in der Gay-Lussac'schen Regel; Berzelius kann hier die Zahl der sich untereinander verbindenden Atome zählen, indem er die Volumina misst. Da sich z. B. 2 Volume Wasserstoff mit 1 Volumen Sauerstoff verbinden, so besteht das Wasser aus 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff. Er begreift nicht, wie man darin anderer Meinung sein könne, und polemisirt mit Thomson, der in 1 Volumen Wasserstoff nur halb so viele Atome voraussetzte, als im gleichen Volumen Sauerstoff.

[15]) Essai sur la théorie etc. p. 28. — [16]) Lehrb. d. Chemie III, 1. Abth. p. 95.

„Man hat angenommen, das Wasser sei aus 1 Atom Sauerstoff und 1 Atom Wasserstoff zusammengesetzt; da es aber 2 Volume des letzteren Gases auf 1 Volum des ersteren enthält, so schloss man daraus, in dem Wasserstoff und in den brennbaren Körpern überhaupt habe das Volum nur die Hälfte vom Gewicht des Atoms, während im Sauerstoff Volum und Atom dasselbe Gewicht haben. Da dies nur eine willkürliche Annahme ist, deren Richtigkeit nicht einmal geprüft werden kann, so scheint es mir viel einfacher und der Wahrscheinlichkeit angemessener zu sein, dieselbe Beziehung von Gewicht zwischen dem Volum und Atom in den brennbaren Körpern wie im Sauerstoff anzunehmen, weil Nichts eine Verschiedenheit zwischen denselben vermuthen lässt. Betrachtet man das Wasser als aus 2 Atomen Radical und 1 Atom Sauerstoff zusammengesetzt, so fallen die Corpuscular- (Atom-) und Volumtheorie zusammen, so dass ihre Verschiedenheit nur in dem Aggregatzustand, in welchem sie uns die Körper darstellt, besteht“ [17]).

Es muss hervorgehoben werden, dass Berzelius seine Ansicht über Identität von Volum und Atom nicht auf zusammengesetzte Gase ausdehnt, dass die Atome dieser weder mit den Atomen der Elemente noch unter sich gleichen Raum erfüllen. Dass dem so ist, geht aus Berzelius' Atomgewichtsbestimmungen hervor. Für ihn ist H = 1 = 1 Vol. 1 Atom Wasserstoff, $H_2O = 18 = 2$ Vol. 1 Atom Wasser, H Cl = 73 = 4 Vol. 1 Atom Salzsäure etc. [18]).

Berzelius nimmt eben den von Avogadro und Ampère gemachten Unterschied zwischen physikalischem und chemischem Atom nicht an und sucht die Schwierigkeit, welche Dalton bewogen hatte, Gay-Lussac's Gesetz für unrichtig zu erklären, dadurch zu umgehen, dass er die einfachen und zusammengesetzten Gase vollständig von einander trennt.

[17]) Lehrbuch der Chemie III, 1. Abth. p. 48. — [18]) Freilich nennt er H Cl = 36,5 ein Atom Salzsäure und sagt H Cl sei das Doppelatom (s. Lehrb. der Chemie), allein in Wirklichkeit gebraucht er stets die Formel H Cl; ich komme übrigens unten nochmals darauf zurück.

Selbstverständlich reicht das Volumgesetz nebst den Folgerungen, die Berzelius daraus zieht, nicht aus. Nur zu der Bestimmung der relativen Anzahl von Atomen von sehr wenigen Verbindungen lässt es sich gebrauchen, und der Gründer des ersten chemischen Systems muss daher noch andere Anhaltspunkte von allgemeinerer Gültigkeit suchen. Er stellt folgende Regeln auf[19]), welche jedoch nur für anorganische Körper gelten sollen.

I. Ein Atom eines Elementes verbindet sich mit 1, 2, 3 etc. Atomen eines anderen Elementes.

Die Grenze gibt er nicht an. Im Jahre 1819 meint er zwar, dass sich selten mehr als 4 Atome eines Elementes mit 1 Atom eines anderen verbinden; später (1828) lässt er diese Beschränkung fallen.

II. Zwei Atome eines Elementes können sich mit 3 oder 5 Atomen eines anderen Elementes vereinigen.

Diese Regel führt ihn zur Discussion der Frage, ob eine Verbindung von 2 Atomen eines Elementes mit 4 oder 6 eines anderen identisch sei oder nicht mit der Zusammensetzung von 1 Atom des ersten mit 2 oder 3 des zweiten Elementes. In seinem Lehrbuch (1828) neigt er sich der zweiten Auffassung zu; damals waren auch schon isomere Körper bekannt.

Ganz ähnlich sind die Verbindungsgesetze zusammengesetzter Atome 1., 2. und 3. Ordnung; doch gelten hier gewisse Einschränkungen, daher rührend, dass, „wenn sich zusammengesetzte Atome verbinden, sie entweder den elektronegativen oder seltener den elektropositiven Bestandtheil gemeinsam haben, und die Verhältnisse, in welchen sich dann diese Atome vereinigen, werden von dem gemeinschaftlichen Element in der Weise bestimmt, dass sich die Quantitäten desselben in dem einen Bestandtheil zu den im anderen verhalten, wie 1 zu 1, 2, 3, 4, 5, 6 etc., wie 3 zu 2 oder 4 oder schliesslich wie 5 zu 2, 3, 4, $4\frac{1}{2}$ und 6.“ [20])

Ich hoffe, dass es Sie interessiren wird, in welcher

19) Essai sur la théorie etc. p. 30. — 20) Essai sur la théorie etc.

Weise Berzelius mittelst dieser Regeln die in einer Zusammensetzung enthaltene Anzahl von Atomen bestimmt. Als Beispiel wähle ich die Sauerstoffverbindungen, welche unstreitig von grösster Wichtigkeit sind.

Berzelius glaubt (namentlich durch die Betrachtung der Volumverhältnisse bei Gasen) gefunden zu haben, dass es gewöhnlich der elektronegative Bestandtheil sei, der zu mehreren Atomen vorkommt, und die oben erwähnten Regeln gehen dann für den hier zu berücksichtigenden Fall in folgende über[21]:

I. Bildet ein Element oder Radical mehrere Oxyde und verhalten sich die Sauerstoffmengen in denselben einer bestimmten Quantität des Elementes gegenüber wie 1 zu 2, so muss man annehmen, dass die erste Verbindung besteht aus 1 Atom Radical und 1 Atom Sauerstoff, die zweite aus 1 Atom Radical und 2 Atomen Sauerstoff (oder 2 Atome Radical und 4 Atome Sauerstoff). Ist das Verhältniss 2 zu 3, so besteht die erste Verbindung aus 1 Atom Radical und 2 Atomen Sauerstoff, die zweite aus 1 Atom Radical und 3 Atomen Sauerstoff u. s. w.

Dieser Regel zufolge schreibt Berzelius im Jahre 1819 Natron $Na\,O^2$ und das Superoxyd $Na\,O^3$; ähnlich sind seine Formeln für die anderen Oxyde. Daher kommt es, dass die Atomgewichte, welche er damals für die Metalle aufstellt, doppelt so gross sind wie die, welche er später (1828) definitiv annimmt[22]. In seinem Lehrbuch macht er nämlich, durch Gründe bewogen, die wir sogleich kennen lernen werden, zu der Regel I. noch folgenden Zusatz[23]:

Ist das Verhältniss der Sauerstoffmengen zweier Verbindungen wie 2 zu 3, so kann auch in der ersten 1 Atom Radical mit 1 Atom Sauerstoff, in der zweiten 2 Atome Radical mit 3 Atomen Sauerstoff verbunden sein.

21) Essai sur la théorie etc. p. 118. — 22) Jahresbericht 1828, 73. — 23) Lehrbuch d. Chem. III. 1. Abth. S. 97.

II. Verbindet sich ein positives Oxyd mit einem negativen, z. B. eine Base mit einer Säure, so ist der Sauerstoff in der letzteren ein Multiplum mit einer ganzen Zahl vom Sauerstoff der ersteren, und diese Zahl ist dann gewöhnlich zugleich die Anzahl der Sauerstoffatome im negativen Oxyd.

Es sind dies die beiden einzigen Regeln, welche Berzelius im Jahre 1819 in seiner Theorie der chemischen Proportionen aufstellt. In der Uebersetzung der 2. Auflage seines Lehrbuchs (1. deutsche Ausgabe) kommen neue hinzu, hervorgerufen durch Mitscherlich's Entdeckung des Isomorphismus und durch die Beziehungen, welche Dulong und Petit (1819) zwischen den Atomgewichten fester Elemente und ihren specifischen Wärmen gefunden hatten.

Da beide Untersuchungen in Bezug auf Berzelius' Ansichten über die hier behandelte Frage von grösster Bedeutung sind, so will ich die Darlegung dieser Arbeiten einschieben und dann erst mit den Atomgewichtsbestimmungen fortfahren.

Dulong und Petit wiesen durch exacte Versuche nach [24]), dass das Product aus den specifischen Wärmen von Wismuth, Blei, Gold, Platin, Zinn, Silber, Zink, Tellur, Kupfer, Nickel, Eisen, Kobalt und Schwefel in das Atomgewicht dieser Elemente für Alle nahezu gleich ist und zogen daraus den Schluss, dass dieser Satz auf alle einfachen Körper Anwendung habe und zur genauen Bestimmung der Atomgewichte führen könne.

Um das Gesetz aufzustellen, hatten Dulong und Petit die Atomgewichte der meisten Metalle im Verhältniss zu dem des Schwefels nur halb so gross vorausgesetzt, wie sie Berzelius im Jahre 1819 angegeben hatte. Für Schwefel nahmen sie wie Berzelius 201 als Atomgewicht an (O = 100), setzten aber dann Fe = 339, während der schwedische Chemiker 693 adoptirt hatte. Das Atomgewicht des Silbers war ihrem Gesetze zufolge nur $^1/_4$ von der Berzelius'schen Zahl. Bei Tellur und Kobalt kommen sie zu noch abweichenderen Resultaten,

24) Annales de Chimie et de Phys. X, 395.

doch verdienen diese kein Zutrauen, da spätere Beobachter (Regnault[25]) und Kopp[26]) andere, besser stimmende Zahlen gefunden haben.

Ich will bei dieser Gelegenheit anführen, dass Neumann im Jahre 1831 gezeigt hat[27]), dass sich Dulong's und Petit's Gesetz auch auf analog zusammengesetzte Verbindungen ausdehnen lässt, d.h. dass die specifischen Wärmen derselben multiplicirt mit ihrem Aequivalentgewicht (wie Neumann sagt) gleiche Producte geben. Der Satz wurde namentlich für die kohlensauren und die schwefelsauren Salze bewiesen.

Ehe ich zu Mitscherlich's interessanten Resultaten übergehe, will ich einige historische Angaben vorausschicken. Für Hauy war die Krystallform (Grundgestalt) ein wesentliches Merkmal zur Bestimmung der Natur eines Körpers, verschiedene Gestalt war für ihn ein Grund, verschiedene Zusammensetzung anzunehmen[28]), was Berthollet bestritt[29]). Gay-Lussac beobachtete 1816, dass Kalialaunkrystalle in einer Ammoniakalaunlösung an Volum zunehmen, ohne ihre Form zu ändern[30]); sehr interessante Angaben in dieser Beziehung machte auch Beudant[31]). Gehlen behauptet, es sei ihm gelungen, Krystalle von Natronsalpeter in der Form des Kalisalpeters zu erhalten[32]).

Es waren dies einzelne Beobachtungen, welche Hauy's Lehre nicht zu erschüttern vermochten und die erst durch Mitscherlich's Entdeckung des Isomorphismus eine Bedeutung erhielten[33]). Dieser stellt 1820 fest, dass die einander entsprechenden phosphorsauren und arsensauren Salze mit gleicher Anzahl von Wasseratomen eine gleiche Krystallgestalt besitzen, so dass sogar die secundären Formen übereinstimmen. Man

[25]) Annales de Chimie et de Phys. (2) LXXIII, 5; ibid. (3) I, 129; IX, 322 etc. — [26]) Ann. der Chemie u. Pharm. Supplementband III, 291. — [27]) Pogg. Ann. Phys. Chem. XXIII, 1. — [28]) Traité de minéralogie. — [29]) Statique chimique I, 433. — [30]) Kopp, Gesch. der Chemie II, 406. — [31]) Annales de Chim. et de Phys. IV, 72; VII, 399; VIII, 5; XIV, 326. — [32]) Schweigger, Journ. der Chem. u. Phys. XV, 383. Anmerk. — [33]) Annales de Chimie et de Phys. XIV, 172, XIX, 350, XXIV, 264 u. 355.

nahm damals schon in beiden Säuren dieselbe Anzahl von Atomen an, und so kam Mitscherlich auf die Idee, dass es die Gleichheit der atomistischen Constitution sei, welche die Identität der Form zur Folge habe. Und wirklich gelang es ihm, diesen Satz durch eine Reihe von Thatsachen zu bestätigen. Er nannte Körper, die in correspondirenden Verbindungen gleiche Krystallgestalt zeigen, die in solchen zusammen krystallisiren können, sich also nach unbestimmten Proportionen vertreten, isomorph und zeigte den Isomorphismus der Selensäure und der Schwefelsäure, den von Magnesia, Zinkoxyd, Nickeloxydul, Eisenoxydul etc. in ihren neutralen schwefelsauren Salzen etc.; den von Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd; ausserdem wies er auch nach, dass Beudant's Beobachtung, nach welcher Eisenvitriol und Zinkvitriol, zwei Salze von verschiedenem Wassergehalte und Krystallform, zusammen krystallisiren, darauf beruht, dass der Wassergehalt der einen Verbindung geändert und gleich der der anderen werde.

Andere Forscher haben Mitscherlich's Satz durch viele Beobachtungen bestätigt[34]), so dass man in jener Zeit einen grossen Werth auf die Krystallgestalt der Körper legte und in ihnen ein vorzügliches Mittel zu besitzen glaubte, Aufschluss über die atomistische Constitution derselben zu erhalten. Namentlich war es Berzelius, der sogleich die Tragweite der grossen Entdeckung erkennend, sie für den Ausbau seines Systems verwandte. Der Isomorphismus führt ihn zu folgender Regel[35]):

III. Wenn ein Körper isomorph mit einem anderen Körper ist, in welchem man die Anzahl der Atome kennt, so wird dadurch die Anzahl von Atomen in beiden bekannt, weil die Isomorphie eine mechanische Folge der Gleichheit in der atomistischen Construction ist.

Von diesen Regeln geleitet, geht Berzelius zur Feststellung der in eine Verbindung eingehende Anzahl von Atomen über, aus welcher er dann die Atomgewichte ableiten kann. Er ist

34) Literatur im Artikel Isomorphismus. Handwörterbuch der Chemie. — 35) Lehrbuch der Chemie III, 1. Abth. p. 98.

sich klar bewusst, dass seine Regeln zu einer entscheidenden Bestimmung in vielen Fällen nicht führen können, und dass dieselben eigentlich nur bei gasförmigen Elementen unzweideutige Resultate geben. Aber gerade weil er weiss, auf welch' schwankendem Boden er sich bewegt, verfährt er mit der grössten Vorsicht, und es ist bewunderungswürdig, wie er oft durch feinen Takt geleitet, da das Richtige trifft, wo ihm fast jeder Anhalt fehlt.

Für die Oxyde construirt sich Berzelius eine Reihe, welche ihm die relativen Mengen von Sauerstoff angibt, mit denen sich gewisse Gewichte der Metalle verbinden. Er braucht dabei nicht für jedes Metall eine solche Reihe aufzustellen; indem er Mitscherlich's Gesetz zu Hülfe nimmt, kann er die Oxydationsstufen, die einem Elemente fehlen, durch die eines isomorphen ersetzen.

Die Reihe ist[36]:

	rel. Sauerstoffmenge.
Kupferoxydul etc.	1
Kupferoxyd, Eisenoxydul etc.	2
Eisenoxyd, Manganoxyd, Mennige etc.	3
Braunes Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd etc. . .	4
Mangansäure etc.	5

Ich lasse eine ähnliche aber richtigere Zusammenstellung vom Jahre 1835 folgen[37].

Kupferoxydul etc.	1
Kupferoxyd, Eisenoxydul etc.	2
Eisenoxyd, Manganoxyd etc.	3
Braunes Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd etc. . .	4
Salpetersäure, Chlorsäure etc.	5
Ueberchlorsäure, Uebermangansäure etc.	7

In den hier angeschriebenen Verbindungen nimmt Berzelius 1, 2, 3, 4, 5 (und 7) Atome Sauerstoff an; er macht also die einfachst mögliche Voraussetzung. Es handelt sich dann

36) Lehrbuch der Chemie III, 1. Abth. p. 104. — 37) Lehrbuch der Chemie 3. Auflage V. p. 89.

nur noch um die Bestimmung der Anzahl von Atomen Radical oder Element, welche mit dem Sauerstoff verbunden sind. Seine Reihe gibt darüber keinen Aufschluss, und er sucht deshalb nach anderen Anhaltspunkten. Die natürlichst scheinende Annahme von 1 Atom Radical, die er 1819 gemacht hatte, verwirft er jetzt, da sie ihn zu Atomgewichten führt, die nicht mit Dulong's und Petit's Gesetz in Uebereinstimmung stehen. Er erreicht eine solche (mit Ausnahme für Silber, Tellur und Kobalt) dadurch, dass er zwei Atome des betreffenden Elementes in den Verbindungen voraussetzt und erhält für die Oxydationsstufen der meisten Metalle folgende Reihe:

$$R_2 O, R O, R_2 O_3, R O_2, R_2 O_5, (R_2 O_7)$$

oder auch $\text{Ɍ} O, R O, \text{Ɍ} O_3, R O_2, \text{Ɍ} O_5, (\text{Ɍ} O_7)$

indem er statt $R_2 O_2 : R O$ und statt $R_2 O_4 : R O_2$ schreibt.

Berzelius hebt mehrere Gründe hervor, die ihm für die Richtigkeit seiner Wahl zu sprechen scheinen: die am häufigsten vorkommenden Oxyde, wie Kupferoxyd, Magnesia, Kalk etc. erhalten die einfachste Formel R O; ferner lassen sich die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs und des Chlors, bei denen er die Anzahl der Atome aus den Volumen kennt, hier einpassen. Deshalb hält er die Reihe für eine allgemein verbreitete, nennt sie Stickstoffreihe und stellt ihr die Schwefelreihe gegenüber.

Die relativen Mengen von Sauerstoff, die sich mit Schwefel verbinden, findet Berzelius zu 1, 2, $2^1/_2$ und 3. Er schreibt deshalb die Oxydationsstufen dieses Elementes: $S O$, $S O_2$, $S_2 O_5$ und $S O_3$. In die Schwefel- und Stickstoffreihe sucht er so viel als möglich alle Sauerstoffverbindungen einzuordnen, nimmt z. B. die Formel der Kieselsäure zu $Si O_3$ entsprechend der Schwefelsäure an, was später zu vielen Discussionen Veranlassung gegeben hat.

Die Schwefelverbindungen (Sulfüre) werden den Sauerstoffverbindungen analog zusammengesetzt betrachtet. Den Schwefelwasserstoff schreibt er $\text{Ħ} S$, weil das Wasser $\text{Ħ} O$ ist.

Bei den Atomgewichten, die Berzelius hieraus berechnet, geht er von $O = 100$ aus, doch will ich, um eine Vergleichung

mit früheren und späteren Angaben zu ermöglichen, und da es nur auf die relative Grösse der Zahlen ankommt, seine Werthe auf das Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit berechnet angeben [38]).

		Atomgewichte für H = 1	Neueste Atomgewichte.
Arsen	As	75,33	75,00
Calcium	Ca	41,03	40,0
Chlor	Cl	35,47	35,46
Eisen	Fe	54,36	56,05
Jod	J	123,20	126,85
Kohlenstoff	C	12,25	12
Mangan	Mn	57,02	55,11
Natrium	Na	46,62	23,04
Phosphor	P	31,43	31,0
Quecksilber	Hg	202,86	200,2
Sauerstoff	O	16	16
Schwefel	S	32,24	32,07
Silber	Ag	216,61	107,93
Silicium	Si	44,47	28
Stickstoff	N	14,18	14,04

Ehe ich die Betrachtungen über Berzelius' System schliesse, will ich noch einige Worte über die Formeln von Salzsäure und Ammoniak bemerken. Die Atome dieser Verbindungen werden H Cl und NH_3 [39]) und zeigen uns also, dass Berzelius nicht in allen Fällen die Begriffe Atom und Aequivalent identificirte, obgleich er die Namen für einander gebraucht. Man könnte freilich diese Ausnahme als nicht bestehend betrachten, da in Wirklichkeit nur die Doppelatome H Ɇl und $\text{Ƀ}\text{Ħ}_3$ benutzt werden. Es ist natürlich schwer, sich über die

[38]) Berzelius' Jahresbericht 1828, 73; dort finden sich die Zahlen auch auf H = 1 berechnet. — [39]) Lehrbuch der Chemie 3. Aufl. II, 180 u. 344.

Ansichten eines nicht mehr Lebenden genau Rechenschaft zu geben, jedenfalls muss man dabei die verschiedenen Epochen berücksichtigen. So glaube ich denn, dass Berzelius Anfangs (bis zum Jahr 1830 etwa) gesucht hat, das Volumgesetz so weit als möglich (auch auf Verbindungen untereinander) auszudehnen, und dass dieses mit ein Grund war, für Salzsäure und Ammoniak die Formeln H Cl und NH_3 anzunehmen, dass er aber später namentlich durch Dumas' Untersuchungen veranlasst[40]), diesem Gesetz weit weniger Zutrauen schenkte und es auch nur auf permanente (und einfache) Gase anwendete[41]). Er ward dann nicht mehr gehindert, an eine Uebereinstimmung zwischen Aequivalent und Atom auch bei diesen Körpern zu glauben und gebrauchte nur noch die Formeln H Gl und $N H_3$.

Aus dem Vorhergehenden folgt, dass Berzelius die Trennung zwischen physikalischem und chemischem Atom nicht zugibt, wodurch er sich einen wesentlichen Unterschied zwischen Elementen und Verbindungen schafft. Die Atome der einfachen Gase nehmen nach ihm im Allgemeinen die Hälfte (oder ein Viertel) des Raumes ein von den Atomen der zusammengesetzten; während Gleichheit im Verhalten gegen Druck und Temperaturveränderungen Grund genug war, in gleichen Volumen Wasserstoff und Sauerstoff dieselbe Anzahl von Atomen vorauszusetzen, war dieselbe Ursache nicht genügend, um dieselbe Folgerung bei Chlor und Chlorwasserstoff nach sich zu ziehen. Darin lag eine Inconsequenz, welche freilich insofern keine Bedeutung hatte, als die nächsten hierhergehörigen Versuche dem Volumgesetz eine allgemeine Anwendung abzusprechen schienen.

Das chemische Gebäude, welches Berzelius errichtet hatte, und wie es Ende der zwanziger Jahre vollendet dastand (für die anorganischen Körper) war ein bewunderungswürdiges. Wenn man auch nicht behaupten kann, dass die Grundideen des Systems von ihm allein herrühren, wenn er auch einem

40) Annales de Chimie et de Phys. (2) XLIX, 210; L, 170. — 41) Lehrbuch der Chemie, 3. Auflage, V, 82.

Lavoisier, Dalton, Davy und Gay-Lussac Vieles zu danken hatte, so war er es doch gewesen, der diese Ideen und Theorien zu einem harmonischen Ganzen verwebt und vieles Originelle zugefügt hatte; seine elektrochemische Hypothese hatte zwar Berührungspunkte mit der von Davy, war aber trotzdem wesentlich verschieden. Von Berzelius rührt ausserdem die erste ziemlich allgemein anwendbare Methode der Atomgewichtsbestimmung her, welche so ausserordentliche Dienste leistete, dass sie eine Feststellung dieser für die Chemie höchst wichtigen Zahlen ermöglichte, die nur in wenigen Fällen der Veränderung bedurfte.

So werden Sie es begreiflich finden, dass Berzelius' System zum herrschenden und sein Urtheil massgebend wurde. Die Publication des Jahresberichtes, welcher 1821 begann und nicht nur berichtend, sondern auch kritisch gehalten war, trug dazu bei, seinen Einfluss zu vermehren. Daher haben die Ideen Anderer nur ein untergeordnetes Interesse, doch will ich Ihnen die Ansichten einiger Zeitgenossen mittheilen, um hierdurch eine bessere Charakteristik jener Zeit zu erreichen.

In England war man über Dalton's Atom und Wollaston's Aequivalentbegriff noch nicht hinausgekommen. Nur wenig von grosser Bedeutung war dort inzwischen geleistet worden. Das Einzige, was ich davon anführen will, ist die Prout'sche Hypothese, die zu mancherlei Discussionen Veranlassung war.

Im Jahre 1815 glaubte Prout nachweisen zu können, dass die Atomgewichte der gasförmigen Elemente ganze Multiplen sind von dem des Wasserstoffs [42]). So ausgesprochen scheint der Satz von geringer Bedeutung zu sein; er gewinnt dadurch an Interesse, dass, wenn man ihm eine allgemeine Anwendbarkeit zugesteht, er fast nothwendig dazu führt, eine Urmaterie anzunehmen, durch deren verschiedene Vertheilung im Raume, die mannigfaltigen Eigenthümlichkeiten der Körper erklärt werden. Thomson [43]) machte es sich zur Aufgabe, den Prout'-

42) Thomson, Annals of phil. VI, 321. — 43) An attempt to establish the first principles of Chemistry by experiment.

schen Satz auf andere Elemente auszudehnen und führte zu diesem Zweck eine grosse Zahl von Atomgewichtsbestimmungen aus. Seine Resultate sind übrigens werthlos, wie ihm Berzelius etwas derb vorhält [44]).

In neuerer Zeit ist die Prout'sche Hypothese von Dumas wieder aufgegriffen worden [45]), nachdem es sich gezeigt hatte, dass eine genauere Feststellung jener Zahlen zu ihren Gunsten sprach. Namentlich die Atomgewichte der bestbekannten Elemente, wie Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, (Chlor?), Brom, Jod etc. schienen damit in Uebereinstimmung; doch hat Stas durch seine jüngsten Versuche, in welchen das Höchste an Genauigkeit und Vollkommenheit erreicht wurde, nachgewiesen [46]), dass die Hypothese selbst für die Elemente, welche sich ihr unterzuordnen schienen, in keinem Falle strenge Gültigkeit hat und nur als Annäherung gelten kann.

In Frankreich wurde das Volumgesetz in seiner weitesten Ausdehnung die Basis der Atombetrachtungen. Namentlich war es Dumas, der in dieser Beziehung eine sehr entschiedene Stellung einnahm. Man war dort um so mehr dazu genöthigt, als Gay-Lussac in seinen Vorlesungen die falsche Anwendung des Wortes Aequivalent sehr deutlich auseinandersetzte. Er hat dasselbe zuerst wieder auf die Bedeutung zurückgeführt, welche ihm den Richter'schen Versuchen nach zukam. Er zeigte die Unabhängigkeit dieses Begriffes von dem Atom, indem er z. B. das Aequivalent der Thonerde $Al\,{}^2/_3\,O$ schrieb [47]), deren Atomgewicht doch drei Mal so gross angenommen wurde.

Dumas geht noch einen Schritt weiter; er weist nach, dass der Aequivalentbegriff als Basis eines Systems nicht zu brauchen sei, schon weil derselbe seine Bedeutung verliert, wenn man ihn weiter als auf Säuren, Basen und sonst einander sehr ähnliche Verbindungen (Oxyde und Sulfüre) ausdehnt, und dass er namentlich dann ganz unbestimmt wird, wenn man Aequi-

44) Berzelius, Jahresbericht II, 39. — 45) Annales de Chim. et de Phys. (3) LV, 129. — 46) Recherches sur les lois des proportions chimiques etc., Bruxelles 1865 et Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques 1860. — 47) Cours de chimie 1828, p. 16.

valent mit Verbindungsgewicht zu identificiren sucht[48]), da sich sehr viele Körper in mehreren Verhältnissen verbinden können. So z. B. sind im Kupferoxydul 8 Theile Kupfer mit 1 Theil Sauerstoff vereinigt, im Kupferoxyd dagegen sind auf 8 Theile Kupfer 2 Theile Sauerstoff enthalten. Hieraus berechnet sich das Aequivalent (Verbindungsgewicht) des Kupfers, das des Sauerstoffs als Einheit genommen, zu 8 oder zu 4.

Einen sicheren Anhalt glaubt Dumas in den Atombetrachtungen zu finden, bei denen er die Avogadro'sche Hypothese zu Grunde legt. Er nimmt an, dass in gleichen Räumen aller Gase (bei gleicher Temperatur und demselben Druck) eine gleiche Anzahl (physikalischer) Atome enthalten ist. Diese sind aber chemisch noch theilbar. „Wir nennen Atome die Gruppe chemischer Theilchen, welche in den Gasen isolirt existiren. Die Atome der einfachen Gase enthalten eine gewisse Zahl von Theilchen, die uns unbekannt ist[49])". Das Verhältniss der Dichtigkeiten der Gase gibt Dumas das Verhältniss ihrer Atomgewichte. Bei der Feststellung der Atomgewichte fester Elemente bedient sich derselbe der von Dulong und Petit gegebenen Regel, welche er demnach als für Gruppen chemisch kleinster Theilchen, wie wir heute sagen, Moleküle, gültig betrachtet. Ausserdem benutzt er zu demselben Zweck das specifische Gewicht flüchtiger Verbindungen, indem er Annahmen nach Analogie über die Volumverhältnisse der darin enthaltenen imaginären Gase macht. So findet er das Atomgewicht des Schwefels aus der Dichtigkeit des Schwefelwasserstoffs, das er, dem Wasser ähnlich, aus 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Schwefeldampf bestehend annimmt; das des Phosphors aus dem Phosphorwasserstoff, welcher wie das Ammoniak constituirt sein soll. Bemerkenswerth ist seine Atomgewichtsbestimmung des Kohlenstoffs. Er leitet sie aus dem specifischen Gewicht von Aethylen und Grubengas ab. In dem letzteren nimmt er (wie auch Gay-Lussac schon früher) auf 1 Volum

48) Dumas, Handbuch der Chemie, aus dem Franz. übersetzt, Weimar 1829. — 49) Dumas, l. c. I, 35.

Kohlendampf 2 Volume Wasserstoff an; in dem ersteren gleiche Volume beider und findet so das Atomgewicht des Kohlenstoffs halb so gross, wie Berzelius es bestimmt hatte, nämlich 6, wenn das des Wasserstoffs gleich 1 gesetzt wird. Im Allgemeinen sind aber die Werthe, welche er den Atomgewichten der besser bekannten Elemente beilegt, gleich denen von Berzelius. Ausnahmen davon bilden Quecksilber, Silicium etc. Die Gewichte der chemisch kleinsten Theilchen gibt Dumas nicht an.

Berzelius bekämpfte die Grundlagen des eben betrachteten Systems, so nahe sie auch mit den seinigen verwandt waren[50]. Brüche von Atomen anzunehmen, meint er, sei widersinnig, und früher sei es gebräuchlich gewesen, Hypothesen aufzugeben, sobald sie ad absurdum führten. Ueberhaupt steht Dumas mit seinen Ansichten vereinzelt; er hätte aber vielleicht trotzdem an denselben festgehalten, wenn er nicht selbst Thatsachen gefunden hätte, welche ihn die Richtigkeit der Avogadro'schen Hypothese bezweifeln liessen.

Dumas ist nicht nur ein geistreicher Kopf, er war auch ein vortrefflicher Arbeiter, und da er die Dichtigkeiten von Gasen und Dämpfen als Grundlage seiner Atomtheorie gewählt hatte, so glaubte er, die Kenntniss derselben vermehren zu müssen. Es gelingt ihm, eine Methode zu erfinden, um derartige Bestimmungen bei hohen Temperaturen auszuführen, und er benutzt diese zur Feststellung der specifischen Gewichte von Jod, Phosphor, Schwefel, Quecksilber etc.[51]. Seine Resultate, von welchen er eine Bestätigung seiner Ansichten erwartete, führen ihn zum Aufgeben derselben. Er findet die Dichte des Phosphors doppelt, die des Schwefels drei Mal so gross, als er sie früher angenommen, während das specifische Gewicht des Quecksilberdampfes nur die Hälfte von dem ist, was er vermuthet hatte. Angesichts dieser Thatsachen fängt er an zu zweifeln, ja er „erklärt, dass selbst die einfachen Gase in gleichen Volumen nicht dieselbe Anzahl chemischer Atome enthalten."

[50]) Berzelius, Jahresbericht VII, 80. — [51]) Annales de Chimie et de Phys. XXXIII, 337, XLIV, 288, XLIX, 210, L, 170.

Nach ihm kann man freilich noch immer voraussetzen, „dass in gleichen Räumen aller Gase eine gleiche Zahl molekularer oder atomer Gruppen vorhanden seien. Es ist dies aber nur eine Hypothese, die nicht nutzbringend werden kann [52])". Dumas muss zugeben, dass Gay-Lussac's Gesetz, wenn man es, in der Art, wie er gethan, zu Atomgewichtsbestimmungen verwendet, falsche Resultate liefert. Er glaubt deshalb, dass es zu diesen nicht zu gebrauchen ist, und verlässt jetzt Avogadro's Hypothese.

Auch Berzelius kann nun nicht mehr die Identität von Volum und Atom bei einfachen Gasen aufrecht erhalten, er muss seinen Satz auf die nicht condensirbaren elastischen Flüssigkeiten beschränken [53]). Sie werden mir selbst zugestehen, dass das Gesetz so ausgesprochen nicht grosser Anwendung fähig, ja mehr als unzureichend war für die Atomgewichtsbestimmungen der meisten Elemente. Wie stand es aber mit den übrigen Anhaltspunkten? Dulong's und Petit's Hypothese hatte auch ihre Ausnahmen, wie ich schon bemerkte. Die Zahlen, welche daraus für Silber, Cobalt und Tellur abgeleitet waren, standen nicht im Einklang mit Berzelius' Bestimmungen, mit der Atomgrösse, wie sie chemische Analogien und der Isomorphismus verlangten. Auch sie war also strengen Anforderungen gegenüber nicht haltbar. Es blieb noch Mitscherlich's Gesetz, und von diesem glaubte auch die Mehrzahl der Chemiker, dass es einen untrüglichen Schluss auf die atomistische Constitution erlaube. Andere Stimmen wurden aber laut, welche einen Zweifel enthielten, besonders nachdem Mitscherlich gezeigt hatte, dass es dimorphe Substanzen gibt, Körper, welche in zwei Krystallformen auftreten können [54]). Man machte darauf aufmerksam, wie der Dimorphismus beweise, dass die Gestalt der Körper nicht allein von der Anzahl ihrer Atome bedingt sei [55]).

So blieb denn von allen physikalischen Gesetzen, welche

[52]) Leçons sur la philosophie chimique p. 268 et 270. — [53]) Siehe S. 106. — [54]) Annales de Chimie et de Phys. (2) XXIV, 264. — [55]) ibid. (2) L, 171.

zur Atomgewichtsbestimmung hätten verwendet werden können, keines, auf welches man volles Zutrauen hatte. Der Begriff Atom wurde deshalb als etwas Unsicheres, Hypothetisches angesehen, man glaubte sich mit dem Verbindungsgewicht oder Aequivalent begnügen zu müssen, welches letztere zudem durch Faraday's elektrolytisches Gesetz[56]) eine neue Stütze erhalten hatte. So finden wir denn am Ende der dreissiger Jahre die atomistische Theorie, das Glänzendste, was die Chemie geleistet hatte, von den meisten Chemikern als einen überwundenen, zu hypothetischen Standpunkt betrachtet. Eine neue Schule war entstanden, welche Wollaston's Aequivalent adoptirt hatte und Berzelius' System mit Erfolg zu verdrängen suchte.

An der Spitze dieser Richtung steht L. Gmelin, dessen Ansichten von um so grösserer Bedeutung sind, als er sie in seinem vortrefflichen Handbuche niederlegte, das schon seiner Vollständigkeit wegen sehr verbreitet ist.

Für Gmelin existirt kein strenger Unterschied zwischen Gemengen und Verbindungen und dadurch beweist er, dass er nicht an die reale Existenz von Atomen glaubt. Nach ihm sind zwei Stoffe, besonders wenn sie eine schwache Affinität zu einander haben, in unendlich vielen Verhältnissen verbindbar; je grösser aber die Verwandtschaft ist, desto mehr tritt das Bestreben hervor, sich nur in wenigen Proportionen zu vereinigen[57]). Diese stehen dann untereinander in einfachen Beziehungen. „Man kann daher einem jeden Stoff ein gewisses Gewicht beilegen, nach welchem er sich mit bestimmten Gewichten anderer Elemente verbindet. Dieses Gewicht ist die stöchiometrische Zahl, das chemische Aequivalent, das Mischungsgewicht oder Atomgewicht u. s. w. Die Verbindungen sind nach einem solchen Verhältniss zusammengesetzt, dass ein Mischungsgewicht des einen Stoffs mit $^1/_4$, $^1/_3$, $^1/_2$, $^2/_3$, $^3/_4$, 1, $1^1/_2$, 2, $2^1/_2$, 3, 4, 5, 6, 7 oder mehr Mischungsgewichten des anderen vereinigt ist". Gay-Lussac's Gesetz heisst nach Gme-

[56]) Exper. Researches Ser. III, §. 377, Ser. VII, §. 783 u. ff. 1833. — [57]) Handbuch der theoretischen Chemie, 2. Aufl., 1821.

lin: „Es verbindet sich 1 Mass eines elastisch flüssigen Stoffs mit 1, $1^1/_3$, 2, $2^1/_2$, 3, $3^1/_2$ und 4 Mass des anderen".

Seine Aequivalententafel werden Sie Alle kennen. Es war H = 1, O = 8, S = 16, C = 6 etc. Wasser wurde HO geschrieben, und man suchte überhaupt durch Einfachheit der Formeln das zu ersetzen, was sie an Idee und Inhalt verloren hatten. Die Chemie sollte nur noch beobachtende, fast nur beschreibende Wissenschaft sein. Geschicklichkeit im Experimentiren war Alles, was man verlangte, die Speculation wurde als gefahrvoll verbannt.

Dahin war es also gekommen: die anorganische Chemie im Verein mit der Physik hatten den Atombegriff nicht aufrecht erhalten können. Meine Aufgabe in den nächsten Vorlesungen wird es sein, Ihnen zu zeigen, wie derselbe durch die organische Chemie wieder in die Wissenschaft eingeführt wurde.

Siebente Vorlesung.

Die organische Chemie im Anfang ihrer Entwicklung. — Versuche, die Elementarbestandtheile organischer Verbindungen zu bestimmen. — Isomerie und Polymerie. — Ansichten über die Constitution. — Radicaltheorie.

Heute werde ich versuchen, Sie mit der Entwicklung der organischen Chemie vertraut zu machen. Ich habe dies absichtlich bisher verschoben, weil ich sie im Zusammenhang betrachten wollte, weil sie in den drei ersten Jahrzehnten unseres Jahrhunderts so gut wie keinen Einfluss auf die Ausbildung der Theorien im Allgemeinen ausübte, und weil die Ansichten, welche die Grundlage der anorganischen Chemie bilden, Anfangs keiner Anwendung auf den organischen Theil unserer Wissenschaft fähig schienen. So sehen wir Berzelius die Lehre von den organischen Verbindungen im Jahre 1828 noch gesondert von den übrigen behandeln. Die elektrochemische Theorie, das Gesetz der multiplen Proportionen, das Volumgesetz schienen die Körper aus dem Thier- und Pflanzenreich nicht zu beherrschen; sie waren der Lebenskraft unterworfen, deren Wesen vollständig unbekannt und geheimnissvoll blieb. Erst nachdem das Studium der organischen Chemie die Geister mehr an sich zog, wurde es möglich, auch auf sie die Gesetzmässigkeiten auszudehnen, welche für die anorganischen Körper massgebend waren. Die Anschauungen und Hypothesen, zu welchen die Untersuchung der besser bekannten Substanzen geführt hatten, sollten nun bei dem jüngeren Theil der Wissen-

schaft verwerthet werden; namentlich war es der Dualismus, welcher jetzt auch in der organischen Chemie eingeführt wurde.

Schon Lavoisier, wie Sie wissen, hatte angenommen, dass die Säuren aus Sauerstoff und einer Base bestehen, dass letztere bei anorganischen Verbindungen ein Element, bei organischen aber ein zusammengesetztes Radical sei. Dieses Wort war nicht verloren gegangen. Die chemische Nomenclatur war darauf gebaut, und Berzelius' Dualismus war eine glückliche Erweiterung desselben. Alle Beobachtungen schienen damit zu harmoniren; die Salze, die damals best bekannte Körperclasse, entstehen aus Säure und Basis, sie lassen sich wieder in diese Bestandtheile zerlegen. Warum sollte man nicht versuchen, die so einfache und klare Betrachtungsweise auch auf die organischen Verbindungen anzuwenden? Da diese (nach der damaligen Ansicht) mindestens aus drei Elementen bestanden, so musste eine einfache Theilung doch den einen Theil zusammengesetzt liefern. So ward die organische Chemie die „Chemie der zusammengesetzten Radicale“. Dabei behielt man für dieses Wort die ursprüngliche Definition bei: Radical war der von Sauerstoff befreite Rest eines Körpers, der, wie man hinzusetzte, die Rolle eines Elementes spielte. Wöhler und Liebig haben diesen Begriff umgestaltet; in ihrer glänzenden und bewunderungswürdigen Arbeit über das Bittermandelöl und die damit verwandten Verbindungen haben sie nachgewiesen, dass in diesen Substanzen eine sauerstoffhaltige Gruppe angenommen werden kann, welche bei den mannigfaltigen Reactionen unverändert bleibt, sich also wie ein einfacher Körper verhält, und den sie deshalb das Radical des Bittermandelöls nannten.

Hierdurch war der erste grosse Schritt geschehen; die organische Chemie war selbstständig geworden; sie hatte sich von den Fesseln, welche man ihr angelegt hatte, befreit; sie hatte aus sich heraus, wenn auch nicht einen Begriff geschaffen, so doch einem früher schon vorhandenen eine neue viel grössere Bedeutung gegeben. Von jetzt an geht sie ihren eigenen Weg und kehrt sich nicht mehr an die Einschränkungen, welche man

ihr auferlegen wollte. Das so harmonische Gebäude der Chemie leidet darunter wesentlich; alle Anstrengungen werden gemacht, um es den neuen Ideen anzupassen — allein umsonst, der Bruch ist unvermeidlich. Die junge Wissenschaft, sich ihrer Kraft sehr wohl bewusst, wagt es am Fundamente zu rütteln und trotz Balken und Stützen fängt der Bau an zu schwanken. Der Angriff auf die elektrochemische Theorie führte zu einem erbitterten Kampfe zwischen den Vertretern derselben, Berzelius an der Spitze, und den Anhängern der Substitutions- oder Typentheorie, welcher von letzteren glorreich bestanden wurde, und zu einer vollständigen Trennung zwischen organischer und anorganischer Chemie führte. Wenigstens suchte man in dieser die Abhängigkeit der chemischen von den elektrischen Kräften noch wie früher beizubehalten, während die neuesten Thatsachen im Gebiete der organischen Chemie damit unverträglich schienen. So zerfiel denn unsere Wissenschaft von Neuem in zwei Disciplinen, und die Principien, welche in der einen massgebend waren, wurden von der anderen verworfen.

Mit dem Verlassen der elektrochemischen Hypothese war gleichzeitig die Radicaltheorie aufgegeben worden; sie entbehrte jetzt der inneren Nothwendigkeit und war auch in der aufgestellten Form nicht mehr ausreichend. Man hatte Vieles als unbrauchbar über Bord geworfen, und es ist daher keineswegs unberechtigt, wenn wir nach den Grundlagen fragen, welche den Vertretern der neuen Schule blieben. Die Ansichten über Erhaltung des Typus, über Substitution, gewiss sehr werthvoll zum Verständniss mancher Reactionen, konnten doch schwerlich als Basis eines vollständigen Systems benutzt werden. Allein unter den Trümmern, welche nach der Räumung des Schlachtfeldes auf diesem gefunden wurden, war ein Kleinod; während des Streites nur wenig beachtet, konnte es jetzt, wo es sich nicht mehr darum handelte, alte Ansichten zu verdrängen, sondern neue an ihre Stelle zu setzen, von grosser Bedeutung werden. Die atomistische Theorie, von Vielen verachtet, von Manchen vergessen, sollte wieder im ersten Glanze erscheinen; freilich be-

durfte es dazu harter Kämpfe. Es mussten zur Bestimmung der Atomgrösse neue Anhaltspunkte gewonnen werden. Gerhardt namentlich war es, der die Nothwendigkeit hervorhob, vergleichbare Mengen für dieselben festzustellen. Woher aber den Massstab nehmen? Liebig's mehrbasische Säuren und Dumas' Substitutionen hatten den Chemikern endlich den Unterschied zwischen Atom und Aequivalent kennen gelehrt; von letzterem konnte also keine Rede mehr sein. Man griff zu Avogadro's Hypothese zurück, allein sie zeigte sich noch nicht genügend; chemische Gründe waren nöthig, um die Chemiker zu überzeugen. Gerhardt, von Laurent sehr wesentlich unterstützt, bemühte sich vergeblich, endgültige Beweise für die Richtigkeit seiner Ideen beizubringen. Da erschienen Williamson's Untersuchungen; sie gaben den Gedanken, welche Gerhardt vorgeschwebt hatten, einen realen Boden; der geistvolle englische Forscher hatte den Weg gezeigt, der nach ihm vielfach eingeschlagen wurde und eine directe Vergleichung der in Reaction tretenden Grössen erlaubte. So entstand der Begriff des chemischen Moleküls, der in Gerhardt's jetzt rasch zu Anerkennung gelangendem Systeme seinen formalen Ausdruck in der Typentheorie fand.

Lassen Sie mich diesen Ueberblick hiermit beschliessen; ich habe Ihnen in allgemeinen Umrissen die verschiedenen Phasen der Entwicklungsgeschichte angedeutet; ich will hoffen, dass es Sie interessiren wird, auch die Einzelheiten derselben kennen zu lernen.

Schon Lemery in der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts trennte die organische Chemie von der anorganischen. Er schied die Körper je nach ihrem Vorkommen in drei Classen: in mineralische, animalische und vegetabilische[1]). Die Phlogistiker beschäftigten sich hauptsächlich mit der ersten Gruppe. Scheele freilich verdient als Entdecker einer ganzen Reihe organischer Körper genannt zu werden[2]). Lavoisier glaubte, dass die Verbindungen dieser Classe aus Kohlenstoff,

[1]) Kopp, Gesch. d. Chemie IV, 241. — [2]) Siehe p. 11.

Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, Berthollet wies den Stickstoffgehalt in den Substanzen animalischen Ursprunges nach [3]; später lernte man einsehen, dass alle Elemente an organischen Zusammensetzungen Theil nehmen können, dass aber der Kohlenstoff niemals fehlen darf [4].

Es ist schwer zu sagen, was man im Anfang dieses Jahrhunderts unter organischen Körpern verstand; man rechnete natürlich in diese Classe alle in den Organismen vorkommenden Substanzen. Allein aus diesen waren so viele andere Verbindungen dargestellt worden, deren Stelle im Systeme doch auch bestimmt werden musste, und bei denen es oft der Willkühr anheim fiel, zu welcher Gattung man sie zählte. Die Einfachheit in der Zusammensetzung war oft ein Grund zur Einreihung in die anorganische Chemie. Bei manchen Substanzen hatte man mit der Zeit die Ansicht über ihre Natur geändert, so bei den Cyanverbindungen, die zuerst zu den organischen und dann zu den anorganischen Körpern gezählt wurden. Wo es ging, hielt man Lavoisier's Idee aufrecht, nach welcher in den organischen Substanzen die mit Sauerstoff verbundenen Basen oder Radicale aus mehreren Elementen bestanden, was später Liebig's Definition: die organische Chemie ist die Chemie der zusammengesetzten Radicale, hervorgerufen hat.

Das Studium der hierher gehörigen Verbindungen blieb beträchtlich hinter dem der anderen zurück. Der Grund lag theils in der leichten Veränderlichkeit dieser Classe von Körpern, also in der grösseren Schwierigkeit, die sich ihrer Isolirung entgegensetzte, theils auch in dem Mangel an analytischen Methoden für dieselben. Im Anfang dieses Jahrhunderts, als die qualitative Analyse schon einen sehr hohen Grad von Genauigkeit erreicht, sogar die quantitative Bestimmungsweise schon vortreffliche Vertreter in Proust, Klaproth und Vauquelin gefunden hatte, waren Lavoisier's Versuche über Alkohol, Oel und Wachs die einzigen, welche zur Auffindung

[3]) Journ. de Phys. XXVIII, 272, 1786. — [4]) Gmelin, Handbuch der Chemie 4. Aufl. IV. 3.

der Zusammensetzung organischer Verbindungen vorlagen, und diese waren begreiflicherweise nicht sehr genau.

So können Sie sich erklären, dass Berzelius im Jahre 1819 noch zweifelte, ob das Gesetz der multiplen Proportionen auch für die organische Chemie Geltung habe [5]). Er wusste wohl, dass, wenn sich organische Körper mit anorganischen, also z. B. organische Säuren mit Metalloxyden verbinden, dieselben Regelmässigkeiten stattfinden, welche man in der anorganischen Chemie beobachtet hatte; allein er glaubte, dass die Verhältnisse, in denen sich Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff vereinigen, so mannigfaltig seien, dass Dalton's Gesetz seine Bedeutung verliere, gerade weil 1, 2 ... n Atome eines Elementes mit 1, 2 m Atome eines anderen zusammentreten könnten. Uebrigens hat er später selbst am meisten dazu beigetragen, die stöchiometrischen Gesetze auf die organische Chemie auszudehnen, indem er die damals gebräuchliche Methode der Elementaranalyse wesentlich verbesserte und dadurch sich und Anderen Gelegenheit gab, die Zusammensetzung organischer Körper zu ermitteln.

Es ist vielleicht nicht unzweckmässig, hier Einiges über die Geschichte der Elementaranalyse mitzutheilen, gerade weil mit ihrer Ausbildung die Ansichten über die organischen Verbindungen wesentlich verändert wurden.

Auf Lavoisier's Methode, welche ich schon in einer der ersten Vorlesungen angedeutet habe [6]), will ich nicht nochmals zurückkommen. Zwischen ihm und seinen nächsten Nachfolgern liegen nahezu 30 Jahre. Ich übergehe die Versuche von Saussure [7]), Berthollet [8]), Berzelius [9]) etc., welche analytische Verfahren angegeben haben, die vielleicht in speciellen Fällen ausreichten, die aber keineswegs als allgemeine Methoden betrachtet werden können. Dagegen verdient die Untersuchung

5) Essai sur la théorie etc., p. 96; vergl. auch Lehrb. d. Chemie, III, I. Abth. p. 151. — 6) Siehe p. 29. — 7) Journ. de Physique LXIV, 316; Bibliothèque britannique LIV, Nr. 4; Ann. of phil. IV, 34; Bibl. brit. LVI, 344. — 8) Mém. d'Arcueil III, 64; Mém. de l'Acad. 1810, 121. — 9) Gilb. Ann. der Phys. 1812, XL, 46.

von Gay-Lussac und Thénard aus dem Jahre 1811 unsere Aufmerksamkeit[10]). Sie verbrannten die organische Substanz mit chlorsaurem Kali, indem sie aus dem Gemenge kleine Kügelchen formten, welche sie in ein senkrecht stehendes unten zum Glühen erhitztes Rohr fallen liessen. Oben war dasselbe durch einen Hahn mit Vertiefung geschlossen, welche zur Aufnahme der Kugeln bestimmt war; die Verbrennungsgase mussten durch ein seitliches Rohr in einen Eudiometer entweichen und wurden dort gemessen. Gay-Lussac und Thénard absorbirten dann die gebildete Kohlensäure und bestimmten den zurückbleibenden Sauerstoff. Sie kannten ferner die Menge verbrannter Substanz und die damit vermischte Quantität von chlorsaurem Kali; sie konnten daher mit Hülfe der Lavoisier'schen Gleichung:

Substanz + verbrauchter Sauerstoff = Kohlensäure + Wasser,

die durch Verbrennung entstandene Wassermenge, dann also auch die Zusammensetzung der Verbindung berechnen.

In dieser Weise haben Gay-Lussac und Thénard die Analyse von 20 Substanzen ausgeführt. Ihre Resultate sind ziemlich genau, doch lässt die Methode noch viel zu wünschen übrig. Die Verbrennung war sehr heftig, von Explosionen begleitet und daher manchmal unvollständig.

Der nächste grosse Schritt für die Ausbildung der Elementaranalyse geschah durch Berzelius 1814[11]). Indem er mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und Chlornatrium verbrannte, erreichte er einen weit gleichmässigeren Gang der Analyse. Sehr wesentlich und vortheilhaft unterscheidet sich seine Methode auch dadurch von der früheren, dass er nicht in ein glühendes Rohr die zur Verbrennung bestimmten Körper allmählich eintrug, sondern dass er die ganze Menge Substanz mit dem Verbrennungsmittel gemischt in eine Röhre brachte, die er in horizontaler Lage nach und nach zum Glühen erhitzte. Er war ferner der Erste, welcher das Wasser direct wog, indem er

[10]) Rech. physico-chimiques II, 265. — [11]) Ann. of phil. IV, 330 u. 401.

es von Chlorcalcium absorbiren liess, während er die Kohlensäure dem Volumen oder dem Gewichte nach bestimmte.

Diese Art der Ausführung der Analyse nähert sich schon sehr der heutigen Methode; verbessert wurde dieselbe noch durch die Anwendung von Kupferoxyd statt des chlorsauren Kalis, welches erstere Gay-Lussac zuerst bei stickstoffhaltigen Körpern gebrauchte [12]), das aber ein Jahr später von Döbereiner zur Verbrennung stickstofffreier Substanzen benutzt wurde [13]).

Mehr als zehn Jahre wurden nach dieser Methode Analysen ausgeführt, bis dieselbe im Jahre 1830 von Liebig [14]) in die heute noch benutzte Form gebracht wurde. Durch Liebig's Bemühung ist die Elementaranalyse eine leicht ausführbare Operation geworden, die, was Genauigkeit betrifft, sich jeder anderen an die Seite stellen lässt. Von dieser Zeit datirt ein rascher Aufschwung der organischen Chemie; jetzt, wo ein einfaches und sicheres Mittel gegeben war, die Zusammensetzung der Körper zu bestimmen, wurden Untersuchungen möglich und wirklich ausgeführt, an welche, als mit endlosen Schwierigkeiten verknüpft, man sich vorher nicht gewagt hatte.

Freilich waren schon nach Berzelius' Methode viele Analysen gemacht worden und mehr und mehr hatte man die Ueberzeugung gewonnen, dass das Gesetz der multiplen Proportionen auch auf die organischen Verbindungen Anwendung finde, und dass man ihnen Formeln beilegen könne, ähnlich denen, die man bei mineralischen Substanzen gebrauchte. Allein man nahm in den zwanziger Jahren noch einen wesentlichen Unterschied zwischen beiden Körperclassen an. Nur die letzteren sollten künstlich darstellbar sein, während die Synthese der ersteren, unseren Mitteln vollkommen unzugänglich, ausschliesslich dem lebenden Organismus vorbehalten sei, wo sie unter dem Einfluss der Lebenskraft ausgeführt werden sollte. Aus solchen natürlich vorkommenden Körpern hatte man freilich durch (trockne)

12) Schweigger, Journ. XVI, 16. — 13) Ibid. XVIII, 369; vergl. auch Chevreul, Rech. chim. sur les corps gras. — 14) Poggendorff, Ann. der Physik XXI, 1; Ausführlicher in der „Anleitung zur Analyse organischer Körper". Braunschweig 1837.

Destillation, Behandlung mit Salpetersäure, mit Kali etc. andere, auch zu den organischen Verbindungen gezählte, Substanzen darstellen gelernt, allein es waren dies meist einfachere, und der Ausgangspunkt blieb stets das in der Natur vorhandene Material. In dieser Beziehung verdient eine für jene Zeit vortreffliche Untersuchung von Chevreul angeführt zu werden [15], in welcher derselbe zeigte, dass die Fette aus einer Säure und dem von Scheele entdeckten Glycerin bestehen, und demnach in die Reihe der Aether zu stellen seien, wohin man alle Körper rechnete, welche sich durch Kali in eine Säure und eine indifferente Substanz (einen Alkohol) trennen liessen.

Diese und ähnliche Untersuchungen konnten aber mit Recht den Glauben an eine Lebenskraft, unter deren Einfluss alles Organische entstehe, nicht wankend machen. Noch war es nicht gelungen, einen im Organismus vorkommenden Körper künstlich darzustellen; allein auch dieser grosse Schritt sollte nicht mehr lange auf sich warten lassen. Wenn es auch der Zufall war, dem Wöhler diese glänzende Entdeckung verdankt, so hat derselbe durch spätere interessante und fruchtbringende Untersuchungen bewiesen, dass er würdig war, vom Glück begünstigt zu werden.

Wöhler hatte im Jahre 1822 die Cyansäure entdeckt [16], und war mit ihrer Untersuchung beschäftigt, als er 1828 die Beobachtung machte, dass beim Eindampfen der Lösung ihres Ammoniaksalzes, Harnstoff, ein bekanntes Product des animalischen Lebens, gebildet werde [17]. Hiermit war freilich die Frage noch nicht vollständig gelöst; noch war die Synthese nicht aus den Elementen möglich, doch war das Wesentlichste geschehen: man hatte aus anorganischen Verbindungen, zu denen Viele damals die Cyansäure rechneten [18], eine Substanz dargestellt, die man vorher nur im thierischen Organismus gefunden hatte. Trotzdem erfolgte der Umschwung der Ideen nur langsam, noch immer glaubte man die Lebenskraft nicht entbehren

15) Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale, 1823. — 16) Gilbert, Ann. der Phys. LXXI, 95. — 17) Schweigger, Journ. Chem. Phys. LIV, 440. — 18) Vergl. z. B. Dumas, Handbuch der Chemie.

zu können, und noch Jahrzehnte später werden über ihre Existenz wissenschaftliche Discussionen gepflogen. Heutzutage, wo die materialistische Richtung mehr und mehr die Oberhand gewinnt, werden nur Wenige zu finden sein, welche die Entstehung organischer Körper anderen Kräften zuschreiben, als denen, welche das Zustandekommen mineralischer Substanzen beherrschen. Freilich hat die experimentelle Wissenschaft auch in dieser Beziehung das Höchste erreicht: die Darstellung organischer Körper aus den Elementen. So führte Kolbe die vollständige Synthese der Trichloressigsäure aus[19], Berthelot die der Ameisensäure, womit er die glänzende Reihe seiner synthetischen Untersuchungen eröffnete[20].

Es mag Manchem, dem zufällig eine Abhandlung über organische Verbindungen aus den zwanziger Jahren oder aus noch früherer Zeit in die Hand kommt, auffallend erscheinen, dass damals, wo dieser Theil der Chemie noch auf einer so niedrigen Stufe der Entwicklung stand, schon Versuche gemacht wurden, um Aufschluss über die Constitution, die Art der Lagerung der Atome in der Verbindung, zu erhalten. Man könnte dies als müssige Speculation auffassen, während doch eine wissenschaftliche Chemie schon frühe auf derartige Betrachtungen hingewiesen wurde, und zwar durch die Erscheinungen der Isomerie, auf welche ich etwas näher eingehen will.

Nachdem man angefangen hatte, sich von der quantitativen Zusammensetzung der Körper Rechenschaft zu geben, nachdem man namentlich constante Gewichtsverhältnisse der Bestandtheile als wesentliches Merkmal chemischer Verbindungen kennen gelernt hatte, nahm man als selbstverständlich an, dass die gleiche procentige Zusammensetzung stets auch die gleichen Eigenschaften bedinge. Freilich wusste man, dass sehr viele, fast alle Körper in mehreren Zuständen vorkommen: im festen, flüssigen und gasförmigen, im krystallisirten und amorphen etc., allein

[19]) Ann. der Chemie u. Pharm. LIV, 145. — [20]) Berthelot, Chimie fondée sur la Synthèse; siehe auch dessen neueste Untersuchungen: Bulletin de la soc. chim. VII, 113, 124, 217, 274, 303, 310 etc.

das Aufsehen, welches die Entdeckung des Dimorphismus machte, beweist uns, wie sehr man damals geneigt war, die physikalischen und chemischen Eigenschaften nur als Function der procentigen Zusammensetzung (und der Temperatur) zu betrachten. Da musste es natürlich sehr überraschen zu sehen, dass der Schwefel in zwei Krystallformen auftreten kann, zu hören, dass Arragonit reiner kohlensaurer Kalk sei, also mit dem Kalkspath dimorph etc.[21]).

In demselben Jahre 1823 sollte es sich noch zeigen, dass auch die chemischen Eigenschaften wechseln können ohne Aenderung der Zusammensetzung: Liebig fand bei der Analyse der Knallsäure Zahlen, welche vollständig mit denen für Cyansäure berechneten übereinstimmten[22]). Anfangs glaubte man an einen Irrthum, spätere Untersuchungen bestätigten aber die Beobachtung, und die grosse Verschiedenheit zwischen beiden Körpern erschien vollständig unerklärlich. Zwei Jahre später entdeckte Faraday eine andere Thatsache dieser Art[23]). Er war mit der Untersuchung des Oelgases beschäftigt und fand hierbei einen Kohlenwasserstoff, der sich dem ölbildenden Gase sehr ähnlich verhielt, mit Chlor im Sonnenlicht aber keinen Chlorkohlenstoff erzeugte und auch die doppelte Dichtigkeit des Aethylens besass[24]). In diese Zeit fällt ferner eine Untersuchung der Phosphorsäure durch Clark, welche denselben, da er die Wassermenge der Salze vernachlässigte, zu der Ansicht führte, dass es zwei Phosphorsäuren von verschiedenen Eigenschaften, aber gleicher Zusammensetzung gäbe[25]). Aehnliches hatte Berzelius schon früher für die Zinnsäure nachgewiesen[26]). 1830 zeigte derselbe, dass die bei der Fabrikation der Weinsäure neben dieser entstehende Säure gleiche Zusammensetzung mit ihr hat, er nennt die neue Substanz Traubensäure

21) Annales de Chimie et de Phys. [2], XXIV, 264. — 22) Ibid. [2], XXIV, 294; XXV, 288; Schweigger, Journ. Chem. Phys. XLVIII, 376. — 23) Phil. Trans. 1825. Ann. of phil. XI, 44 u. 95. Schweigger, Journ. Chem. Phys. XLVII, 340 u. 441. — 24) Ich erwähne hier beiläufig, dass Faraday bei dieser Gelegenheit das Benzol entdeckte. — 25) Edinb. Journ. of Science VII, 298. Schweigger, Journ. Chem. Phys. LVII, 421. — 26) Ibid. VI, 284.

und führt für Körper dieser Art das Wort isomer ein, das nach ihm nur für Verbindungen mit gleicher Zusammensetzung, gleichem Atomgewicht, aber ungleichen Eigenschaften gebraucht werden soll[27]. Die von Faraday bei den Kohlenwasserstoffen beobachtete Erscheinung bezeichnet Berzelius ein Jahr später mit Polymerie, welche also diejenigen Fälle umfasst, bei denen gleiche Zusammensetzung, ungleiche Eigenschaften und verschiedenes Atomgewicht Statt haben[28]. Metamere Körper dagegen sind solche, die gleiche Zusammensetzung, gleiches Atomgewicht und ungleiche Eigenschaften besitzen, wenn die Verschiedenheit erklärt werden kann durch eine verschiedene Lagerung der Atome, durch eine verschiedene Constitution[29]. Als Beispiel wählt Berzelius sehr bezeichnend schwefelsaures Zinnoxydul und schwefligsaures Zinnoxyd, welche er schreibt: $SnO + SO_3$ und $SnO_2 + SO_2$.

In jener Zeit werden auch verschiedene Zustände eines Elementes als Isomerie-Fälle betrachtet, und erst 1841 führt Berzelius hierfür das Wort Allotropie ein[30]. Dahin gehöriger Beispiele war schon eine ganze Reihe bekannt; eines der interessantesten ist Graphit, Diamant und Holzkohle.

Sie werden begreifen, dass der Begriff Metamerie nur dann zu gebrauchen war, wenn man sich unter der Constitution eines Körpers Etwas denken konnte, und dass andererseits die Erscheinungen der Isomerie die Chemiker nothwendig zu Hypothesen über die Art der Lagerung der Atome führen musste. Wie Sie wissen, bestand damals eine Anschauungsweise, welche namentlich Berzelius immer mehr und mehr auszudehnen versuchte. Ich meine den Dualismus, den ich schon mehrmals anzuführen Gelegenheit hatte, dessen Consequenzen ich aber jetzt bestimmter darlegen will.

Die Verbrennungserscheinungen hatten Lavoisier dahin geführt, die Körper so viel als möglich aus 2 Theilen be-

27) Pogg. Ann. Phys. Chem., XIX, 305. — 28) In jener Zeit, nahm, wie sich hieraus zeigt, Berzelius die Dampfdichte auch von Verbindungen als massgebend für ihr Atomgewicht an. — 29) Berzelius' Jahresbericht, XII, 63. — 30) Ibid. XX, 2. Abth. S. 13.

stehend anzunehmen. Sehr vortheilhaft und verständlich war diese Art der Auffassung für die Salze, die darnach aus Basis und Säure zusammengesetzt waren, was mit ihrem ganzen Verhalten übereinzustimmen schien, und für sie eine einheitliche Betrachtungsweise ermöglichte. Wie sehr diese Ideen eingewurzelt waren, und wie fest man auf sie baute, beweisen die in einer früheren Vorlesung angeführten[31]) Argumente Gay-Lussac's und Thénard's gegen die einfache Natur des Chlors.

Nachdem die Existenz sauerstofffreier, der sogenannten Wasserstoffsäuren allgemein zugegeben war, entstanden verschiedene Ansichten über die Natur der Salze. Einige, wie Davy und Dulong, suchten jetzt alle diese Körper als Metallverbindungen zu betrachten[32]), was jedoch damals keinen Anklang fand; Andere blieben der früheren Auffassung treu, und für sie war noch immer das Kochsalz salzsaures Natron, welches freilich die Eigenthümlichkeit hatte „Wasser" abzugeben. Wieder Andere sahen diese Körper gar nicht mehr als Salze an, sie verglichen dieselben mit den Oxyden und die 1828 von Boullay dargestellten Doppelchlorüre und Jodüre gaben diesem ein Mittel, seine Ansichten ausführlicher zu entwickeln[33]). Darnach waren die Chlorüre, Jodüre etc. der Alkalimetalle Basen, aus denen erst durch ihre Verbindung mit den Chlorüren und Jodüren der schweren Metalle, die ihrerseits den Säuren analog betrachtet wurden, wirkliche Salze entstanden. Noch Andere und darunter Berzelius[34]), dessen Auffassung in jener Zeit das grösste Gewicht hatte, nahmen das Kochsalz und die ähnlichen Körper als salzartige Verbindungen an, trennten sie aber von den gewöhnlichen Salzen. Nach ihnen zerfiel nämlich die ganze Gruppe in zwei Abtheilungen, in die Amphidsalze, zu welchen die neutralen Sauerstoff-, Schwefelverbindungen etc. gehörten, und in die Haloidsalze, welche die Chlorüre, Jodüre u. s. w. umfasste. Die letzteren bestanden aus zwei Elementen oder Radicalen, einem Metall und einem Salz-

[31]) Siehe S. 84. — [32]) Siehe S. 87. — [33]) Annales de Chim. et de Phys. [2] XXXIV, 337; Journ. de Pharm. XII, 630. — [34]) Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 3. Auflage, IV, 6.

bildner, welches Wort jetzt für Chlor, Jod, Cyan etc. in Gebrauch kommt. Es blieb dabei völlig unerklärt, wie Substanzen von so ähnlichen Eigenschaften, wie es die Amphid- und Haloidsalze waren, so verschiedene Constitution besassen.

Wollte man die Sauerstoffsalze als Verbindungen einer Säure mit einer Basis ansehen, so war hierdurch weiter die Feststellung dieser Begriffe gegeben. Im Salpeter musste z. B. KO die Base und N_2O_5 [35]) die Säure vorstellen, d. h. das, was wir heute Anhydride nennen. So kam man auch darauf, Essigsäure $C_4H_6O_3$, Ameisensäure $C_2H_2O_3$, Schwefelsäure SO_3 etc., also statt der wirklich existirenden, theilweise imaginäre Körper zu schreiben. Die freien Säuren sollten „einen Antheil Wasser enthalten, den wir nicht abscheiden können, ohne die Säure mit einem anderen Körper zu verbinden" [36]) und obgleich Berzelius selbst früher das Hydratwasser von dem in den Salzen enthaltenen und zu deren Bestehen nicht nöthigen, unterschieden hatte [37]), so ward doch auch „dieses Wasser" bei den meisten Discussionen über Constitution der Basen und Säuren als nicht existirend weggelassen. Eine Consequenz davon kann es gewesen sein, dass man sogar bei Körpern anderer Classen, in welchen sich Wasserstoff und Sauerstoff in dem zur Wasserbildung nöthigen Verhältniss fand, Wasser annahm und es dann bei dem Schreiben der Formel vernachlässigte. Es könnte noch Manches angeführt werden, was zu derartigen Verirrungen Veranlassung gegeben hat, so z. B. die Art, wie Gay-Lussac und Thénard 1811 ihre analytischen Resultate über organische Verbindungen interpretirten [38]). Diese zerfallen nämlich nach ihnen in 1) solche, welche gerade so viel Sauerstoff enthalten, als nöthig ist, um mit dem vorhandenen Wasserstoff Wasser zu bilden (Zucker, Gummi), 2) solche, welche weniger enthalten (Harze, Oele) und 3) solche, welche mehr enthalten (Säuren).

Diese vielleicht etwas ausführlich scheinenden Erörterungen hielt ich für nöthig, ehe ich Sie näher mit den Ansichten über

[35]) Atomgewichte von Berzelius, siehe S. 105. — [36]) Berzelius, Lehrb. der Chemie, 3. Aufl. II, 4. — [37]) Journ. de Physique, LXXIII, 253. — [38]) Rech. physico-chimiques II, 265.

die Constitution organischer Körper vertraut machen konnte. Wenn ich aber jetzt zu dieser sehr wichtigen Frage übergehe, so muss es meine Aufgabe sein, Ihnen zu zeigen, wie der Dualismus nach und nach auch hier eingeführt wurde, und wie hierdurch die Radicaltheorie entstand.

Im Jahre 1819 erklärte Berzelius, dass seine elektrochemische Theorie auf die organische Chemie nicht ausgedehnt werden könne, weil hier die Elemente unter dem Einfluss der Lebenskraft ganz veränderte elektrochemische Eigenschaften besässen; er sieht in der Fäulniss, Verwesung, Gährung u. s. w. Erscheinungen, welche das Bestreben der Elemente, in ihren normalen Zustand zurückzukehren, beweisen sollen [39]). Damals hielt er auch noch nicht für möglich, alle organischen Körper als binäre Gruppen aufzufassen. Freilich wurde der Dualismus so weit als möglich ausgedehnt; die Sauerstoffverbindungen wurden angesehen als „Oxyde von zusammengesetzten Radicalen, welche aber nicht frei existiren, sondern ganz hypothetisch sind [40])“, eine Anschauungsweise, die namentlich auf die Säuren anwendbar war. So hören Sie denn von dem Radical der Essigsäure $C_4 H_6$, der Benzoësäure $C_{14} H_{10}$ etc. sprechen, welche die von Sauerstoff befreiten Reste dieser Körper bedeuten.

Dass übrigens auch von anderer Seite und nach anderer Richtung hin versucht worden ist, Hypothesen über die Natur organischer Substanzen aufzustellen, werden Sie begreiflich finden, und werden mir es gewiss nicht verübeln, wenn ich Sie mit der Aufzählung der einzelnen Ansichten verschone, was um so mehr berechtigt ist, als diese sich gewöhnlich nur auf einen oder wenige Körper ausdehnen liessen. Ein derartiges Beispiel müssen Sie mir aber schon erlauben anzuführen, da die betreffende Idee längere Zeit in der Wissenschaft verwerthet wurde. Es handelt sich um eine Auffassung der Oxalsäure, welche man damals $C_2 O_3$ schrieb, indem man die Elemente des Wassers

39) Essai sur la théorie etc., p. 96. — 40) Berzelius, Lehrb. der Chemie, 1. Aufl., III, 1. Abth., 149.

vernachlässigte. Döbereiner, der im Jahre 1816 das Verhalten ihrer Salze näher studirte, wies nach, dass einige derselben beim Erhitzen Kohlensäure und Kohlenoxyd abgeben, weshalb er sich berechtigt glaubte, die „Kleesäure“ als kohlensaures Kohlenoxyd zu betrachten[41]. Dies war ein Versuch, complicirtere Verbindungen auf einfachere zurückzuführen, der in sofern eine gewisse Bedeutung hat, als er sich auf Thatsachen stützt.

Weit wichtiger ist eine Bemerkung Gay-Lussac's über die Zusammensetzung des Alkohols und des Aethers, welche ungefähr aus derselben Zeit herrührt[42] und die Grundlage der sogenannten Aetherintheorie geworden ist. Der Entdecker des Volumgesetzes macht darauf aufmerksam, dass die Dampfdichten von Alkohol, Aether, Wasser und ölbildendem Gase so beschaffen sind, dass der Aether aus $1/2$ Volumen Wasser und 1 Volumen ölbildendem Gase, der Alkohol aus gleichen Volumen beider entstehend betrachtet werden könne.

Diese Beobachtung legten Dumas und Boullay denjenigen Ansichten über die ätherartigen Verbindungen zu Grunde, welche sie 1828 gelegentlich einer ausführlichen Untersuchung über diese Körper aussprachen[43]. Das ölbildende Gas ist für sie ein Radical, d. h. eine Atomgruppe, welche den Elementen ähnlich Verbindungen eingeht; sie stellen es dem Ammoniak gegenüber und bemühen sich zu zeigen, dass gerade wie dieses das Radical der Ammoniaksalze sei, das ölbildende Gas in den Aethern angenommen werden müsse. Dabei suchen sie die Analogie so weit zu treiben, dass sie sogar behaupten, das Aethylen habe basische Eigenschaften und bläue Lackmustinctur nur deshalb nicht, weil es in Wasser unlöslich sei; seine alkalische Natur werde jedoch bewiesen durch seine Fähigkeit, Salzsäure zu neutralisiren und so den von Gehlen[44] und Thénard[45] entdeckten salzsauren Aether zu bilden. In einer Ta-

41) Schweigger, Journ. Chem. Phys. XVI, 105. — 42) Annales de Chimie XCI, 160 u. XCV, 311. — 43) Annales de Chimie et de Phys. [2] XXXVII, 15. — 44) Gehlen, Journal für Chemie u. Physik, 1804. — 45) Mém. de la Soc. d'Arcueil I, 115.

belle zeigen sie dann, wie sich in den Formeln der von ihnen analysirten Aether das Radical $C_4 H_4$ oder 2 $C_2 H_2$ (ölbildendes Gas) annehmen lasse, wodurch eine vollständige Harmonie mit den Ammoniaksalzen erreicht werde[46].

Oelbildendes Gas	$2\,C_2 H_2$	NH_3	Ammoniak
Salzsaurer Aether .	$2\,C_2 H_2 + HCl$	$NH_3 + HCl$	Salmiak
Aether (Schwefeläther)	$4\,C_2 H_2 + H_2 O$		
Alkohol	$4\,C_2 H_2 + 2\,H_2 O$	$2\,NH_3 + 2\,H_2 O$	
Essigäther	$4\,C_2 H_2 + C_8 H_6 O_3 + H_2 O$	$2\,NH_3 + C_8 H_6 O_3 + H_2 O$	Essigs. Ammoniak
Oxaläther . .	$4\,C_2 H_2 + C_4 O_3 + H_2 O$	$2\,NH_3 + C_4 O_3 + H_2 O$	Oxalsaures Ammoniak[47] etc.

Wir finden von Dumas und Boullay zuerst die Ansicht aufgestellt, dass die Aetherarten Salzen analog zu betrachten seien, freilich war für letztere nicht die gewöhnliche Anschauung nach der dieselben kein Wasser enthielten, gewählt; doch lag immerhin das Bestreben zu Grunde, auch die organischen Verbindungen nach Art der anorganischen aufzufassen, und da diese Idee für eine ganze Körperclasse Anwendung finden konnte, so war sie von grosser Bedeutung. Die Betrachtungsweise war wohl dualistisch, doch nicht ganz im Sinne der damaligen Zeit. So sehen wir denn Berzelius Anfangs sich sehr vorsichtig ihr gegenüber verhalten[48]; er findet darin höchstens „eine symbolische Ausdrucksweise, die man nicht als die wirkliche Zusammensetzung der Körper ausdrückend betrachten könne“. Erst einige Jahre später bekehrt er sich auf kurze Zeit zu Dumas' Ideen und nennt dann das Radical $C_4 H_8$ Aetherin[49].

Es scheint mir hier der Ort, die Resultate einer Arbeit Gay-Lussac's über die Cyanverbindungen darzulegen, welche schon im Jahre 1815 ausgeführt worden war und wesentlich dazu beitrug, dem Begriffe Radical eine bestimmtere Be-

46) Ich citire hier wie immer die Formeln des Autors, gebrauche also an dieser Stelle Dumas' Atomgewichte, die auf H = 1 reducirt sind: O = 16, C = 6 etc. — 47) Die Tabelle in der oben angeführten Abhandlung enthält offenbar Druckfehler; vergl. Dumas, Handbuch der Chemie, übersetzt von Engelhardt, Nürnberg, V, 89. — 48) Berzelius, Jahresb. VIII, 286. — 49) Ann. der Pharm. III, 282.

deutung zu geben[50]). Gay-Lussac controllirte Berthollet's Versuche über die Zusammensetzung der Blausäure, er bestätigte sie, indem er über jeden Zweifel erhob, dass die Säure sauerstofffrei sei und nur Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff enthalte. Die Untersuchung der Salze führte ihn dazu, das Verhalten der Quecksilberverbindung bei höherer Temperatur zu studiren, wobei er das Cyangas entdeckte. Das für uns Wesentliche an Gay-Lussac's Arbeit besteht in der Art, wie er die von ihm beschriebenen Körper auffasst. Diese sind für ihn Verbindungen eines kohlenstickstoffhaltigen Radicals Cyan, identisch mit dem aus Cyanquecksilber isolirten Gase. Die Möglichkeit der Darstellung von Radicalen war hierdurch gegeben und in Folge davon erhielt dieser Begriff eine realere Bedeutung. Zu bemerken ist auch noch, dass sich Gay-Lussac, indem er Cyan das Radical der Blausäure nannte, eine gewisse Freiheit erlaubte, denn es war ja nicht „der von Sauerstoff befreite Rest einer Säure". Offenbar vergleicht der grosse französische Gelehrte die Blausäure mit der Salzsäure und der kurz vorher von ihm entdeckten Jodwasserstoffsäure. Sie sind Wasserstoffverbindungen von Elementen oder Radicalen, gerade wie die gewöhnlichen Säuren Sauerstoffverbindungen. Natürlich konnte man, wenn man jetzt Radical definiren und das Cyan in diesen Begriff aufnehmen wollte, nicht mehr mit Lavoisier sagen: „es sei der von Sauerstoff befreite Rest eines Körpers", sondern es war die andere Hälfte der Definition: „Radical sei eine zusammengesetzte Gruppe, die sich wie ein Element verhalte" [51]), zu betonen; durch Gay-Lussac's Untersuchung, durch die Isolirung des Cyans hatte diese Idee an Bedeutung gewonnen. Uebrigens scheinen derartige Reflexionen den Chemikern jener Zeit nicht gekommen zu sein, im Allgemeinen suchte man Radicale nur in Sauerstoffverbindungen, hauptsächlich in Säuren, während andererseits Dumas' und Boullay's An-

50) Annales de Chimie XCV, 136. — 51) Nomenclature chimique par Lavoisier, Guyton de Morveau etc. p. 29.

nahme des Aetherins beweist, dass man sich nicht ausschliesslich darauf beschränkte.

Von entscheidender Wirkung auf die Ansichten über Radicale war Wöhler's und Liebig's Arbeit über das Bittermandelöl und seine Derivate aus dem Jahre 1832 [52]). Sie führte die beiden Forscher zur Annahme eines sauerstoffhaltigen Radicals und schuf daher dem Worte eine ganz neue Bedeutung.

Wöhler und Liebig weisen zuerst nach, dass der Uebergang des Bittermandelöls in die Benzoësäure in einer Sauerstoffaufnahme besteht, indem sie für die beiden Körper die Formeln: $C_{14} H_{12} O_2$ und $C_{14} H_{12} O_4$ feststellen [53]); dabei nehmen sie aber in der letzteren 1 Atom Wasser $H_2 O$ an und schreiben sie: $C_{14} H_{10} O_3$. So kommen sie darauf, beide als Verbindungen des Radicals Benzoyl $C_{14} H_{10} O_2$ anzusehen, das Bittermandelöl als Benzoylwasserstoff, die Benzoësäure als Sauerstoffverbindung des neuen Radicals zu betrachten. Im Verlaufe der Arbeit zeigen sie, wie dieses noch in einer ganzen Reihe von Substanzen angenommen werden kann: durch Behandlung des Bittermandelöls mit Chlor und Brom stellen sie das Benzoylchlorür und -Bromür, $C_{14} H_{10} O_2 . Cl_2$ und $C_{14} H_{10} O_2 . Br_2$ dar. Hieraus durch Jod und Cyankalium die Jod- und Cyanverbindung des Radicals, $C_{14} H_{10} O_2 . J_2$ und $C_{14} H_{10} O_2 . Cy_2$. Mit Ammoniak und Alkohol endlich das Benzamid und den Benzoësäureäther.

Noch heute wird diese Arbeit als eine der grössten Leistungen auf dem Gebiete der organischen Chemie betrachtet; Sie werden begreifen, welchen Eindruck sie damals machte: es war das erste Mal, dass man, von einer Verbindung ausgehend, durch einfache Reactionen eine ganze Reihe gut definirter Körper erhalten hatte, welche sich, wenn man die eingeführte Betrachtungsweise annahm, leicht erklären liessen. So sehen wir denn auch Berzelius, damals im vollen Glanze seines Ruhmes und nur selten mit den Anschauungen Anderer einverstanden, der Untersuchung reichliches Lob spenden [54]). Er hofft, dass

52) Ann. der Pharm. III, 249. — 53) Berzelius' Atomgewichte. — 54) Ann. der Pharm. III, 282.

durch dieselbe für die Chemie ein neuer Tag hereinbreche und schlägt Liebig und Wöhler vor, das neue Radical Proin oder Orthrin (Morgendämmerung) zu nennen, eben weil er glaubt, dass durch die Annahme ternärer Radicale ein helleres Licht über unsere Wissenschaft verbreitet werde.

Und Berzelius hatte Recht! Wenn auch nicht gerade die grösste Bedeutung der Arbeit in dem Radical mit drei Elementen liegt, so war doch jetzt selbst auf diesem Gebiete dem Sauerstoff die bevorzugte Rolle, die er seit Lavoisier überall spielte, entwunden; es war ausserdem dadurch, dass man bei der Wahl die Zusammensetzung des Radicals vollständig ausser Acht liess, gezeigt, dass die Bedeutung dieses Wortes anderswo zu suchen sei, und gerade in den experimentellen Resultaten lag die Berechtigung des Verfahrens. Das Benzoyl war ein Radical, weil es sich wie ein Element mit anderen Elementen verband, und weil es aus diesen Verbindungen in andere ohne Zersetzung übertragbar war. Es war der Schlüssel zu den interessanten Reactionen Liebig's und Wöhler's, es bildete die Grundlage der Benzoësäurereihe, gerade wie das Cyan die Basis einer grossen Zahl von Körpern wurde.

Das Cyan und das Benzoyl bilden die Pfeiler der Radicaltheorie, welche ihre Bestätigung in der Entdeckung des Kakodyls fand. Ich kann Sie nicht mit den Einzelheiten der so äusserst schwierigen und so glänzend durchgeführten Untersuchung Bunsen's bekannt machen; es ist jedoch meine Pflicht, Ihnen die allgemeinen Resultate der Arbeit darzulegen.

Cadet hatte im Jahre 1760 durch Destillation von essigsaurem Kali mit arseniger Säure eine rauchende Flüssigkeit von ekelerregendem Geruch dargestellt[55]), die an der Luft leicht Feuer fing, und von der man wusste, dass sie arsenikhaltig und giftig war. Es scheint, dass diese Eigenschaften die Chemiker vor dem Studium der Substanz zurückgeschreckt haben, denn mit Ausnahme einiger unbedeutender Versuche von Thénard hatte man sich während 70 Jahre gar nicht

55) Mém. de Math. et de Phys. des savants étrangers III, 633.

damit beschäftigt und sich begnügt, sie als Cadet'sche Flüssigkeit in den Lehrbüchern anzuführen. Dumas hatte in den dreissiger Jahren versucht, aus dem Rohproduct, welches unter Anderem mit metallischem Arsenik verunreinigt war, durch Destillation eine reine Verbindung abzuscheiden. Seinen Analysen zu Folge gehörte derselben die Formel $C_8 H_{12} As_2$ ($C = 6$, $As = 75$) zu[56]), welche auch Bunsen's erste Angaben zu bestätigen schienen[57]), während die späteren die Formel $C_4 H_{12} As_2 O$ ($C = 12$) endgültig feststellten[58]). Bunsen nannte den Körper Kakodyloxyd und nahm darin $C_4 H_{12} As_2$ als Radical an. Es gelang ihm durch Behandlung mit den Wasserstoffsäuren das Chlorür, Bromür, Jodür, Cyanür und Fluorür desselben darzustellen, die Einwirkung des Bariumsulfhydrats erzeugte das Sulfür; durch Oxydation erhielt Bunsen die Kakodylsäure $C_4 H_{12} As_2 . O_3 + H_2 O$; schliesslich wurde es ihm möglich, durch Zersetzung des Chlorürs mittelst Zink das Radical Kakodyl zu isoliren, und dies trug natürlich sehr wesentlich dazu bei, seiner Betrachtungsweise Anerkennung zu verschaffen. Man begreift, wie lebhaft die Phantasie erregt werden musste, als man von der Darstellung eines metallhaltigen organischen Radicals hörte, welches noch dazu die äusserst auffallende Eigenschaft der Selbstentzündlichkeit besass.

Ich habe absichtlich die Darlegung dieser wichtigen Untersuchung Bunsen's, deren Vollendung erst in eine spätere Zeit fällt, hier angefügt, um Ihnen den Begriff Radical, wie er jetzt nach und nach aufgefasst wurde, verständlicher machen zu können. Derselbe ist wesentlich verschieden von dem, was man früher damit meinte, und die neue Auffassung wurde durch eine Reihe von Arbeiten hervorgerufen, von denen ich Ihnen die wichtigsten kurz angeführt habe. Dabei war ich bemüht, Ihnen die Entwicklung der Ideen auseinanderzusetzen, und sei es mir jetzt nur noch erlaubt, den Sinn des Wortes, wie

56) Dumas, Handbuch der Chemie, übersetzt von Engelhardt, V, 177; vergl. Ann. der Chemie und Pharm. XXVII, 148. — 57) Ann. der Chemie und Pharm. XXIV, 271. — 58) Ibid. XXXI, 175, XXXVII, 1, XLII, 14, XLVI, 1.

er sich schliesslich in den Köpfen jener Zeit festsetzte, zu charakterisiren.

Ich beginne mit der berühmt gewordenen Definition Liebig's[59]): „Wir nennen also Cyan ein Radical," sagt er in seiner Kritik über Laurent's Theorie 1837, „weil es 1) der nicht wechselnde Bestandtheil in einer Reihe von Verbindungen ist, weil es 2) sich in diesen ersetzen lässt durch andere einfache Körper, weil es 3) sich in seinen Verbindungen mit einem einfachen Körper diesen letzteren ausscheiden und vertreten lässt durch Aequivalente von anderen einfachen Körpern."

Diese drei Bedingungen, von denen nach Liebig mindestens zwei erfüllt sein müssen, damit eine Atomgruppe Anspruch auf den Namen Radical erheben durfte, beweisen Ihnen, dass erst das Studium der Natur einer Verbindung dazu führen konnte, das darin vorhandene Radical zu ermitteln. Das Verhalten einer Substanz gegen Elemente und zusammengesetzte Körper musste bekannt sein, wenn man sein Radical angeben sollte, und daraus schon mögen Sie die Bedeutung entnehmen, welche eine solche Bestimmung hatte. In der Wahl lag gewissermassen ein Resumé der ganzen Untersuchung, denn die Spaltungsproducte waren gegeben, wenn man das Radical kannte; dieses war freilich selbst zusammengesetzt, mit seinem Zerfallen aber hörten die verwandtschaftlichen Beziehungen auf, welche die Körper mit gleichem Radical untereinander verbanden. Dass sich das Radical wie ein Element verhielt, hatte sich mehr und mehr bestätigt; es ging nicht nur mit Elementen Verbindungen ein, sondern es war auch aus diesen isolirbar. Wie weit man in dieser Vergleichung ging, zeigt Ihnen ein Wort, das ich einer Dumas und Liebig gemeinschaftlichen Abhandlung entnehme[60]): „Die organische Chemie besitzt ihre eigenen Elemente, welche bald die Rolle des Chlors oder Sauerstoffs, bald aber auch die eines Metalles spielen. Cyan, Amid, Benzoyl, die Radicale des Ammoniaks, der Fette, des Alkohols und seiner Derivate, bilden die wahren Elemente der organischen Natur,

59) Ann. der Chemie und Pharm. XXV, 3. — 60) Comptes rendus V, 567.

während die einfachsten Bestandtheile wie Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff erst zum Vorschein kommen, wenn die organische Materie zerstört ist.“ Sie werden daher begreiflich finden, dass man sich die Atome, welche zu einer solchen Gruppe zusammentraten, durch stärkere Kräfte zusammengehalten dachte, als diejenigen waren, welche sie mit anderen Atomen verbanden. Dadurch erhielt dann das Radical in den Ideen der damaligen Chemiker eine sehr reale Bedeutung; es existirte in der Verbindung, weshalb auch in einem bestimmten Körper nur ein Radical angenommen werden konnte, denn es war nur Eines vorhanden. Und so mussten denn mit der stets wachsenden Bedeutung, welche das Radical einer Substanz für die Ansicht über ihre Constitution erhielt, nothwendig auch über die Wahl derselben Divergenzen entstehen, je nach den Spaltungsproducten, welche man als die wichtigsten annahm. Die so hervorgerufenen Discussionen waren der Weiterentwicklung der Wissenschaft sehr förderlich. Jeder suchte seine Anschauung durch Gründe zu stützen, und diese konnte er nur in den Reactionen der Verbindung finden. Wir verdanken diesen Discussionen daher eine sehr genaue Kenntniss gewisser Körperclassen.

Sie werden hoffentlich diese Auseinandersetzungen nicht überflüssig gefunden haben; dieselben sollten dazu dienen, Ihnen die Wichtigkeit der Radicaltheorie, deren weitere Ausbildung uns in der nächsten Vorlesung beschäftigen wird, verständlich zu machen.

Achte Vorlesung.

Weitere Ausbildung der Radicaltheorie. — Ansichten über Alkohol und seine Derivate. Substitutionserscheinungen. — Dumas' Regel. — Kerntheorie. — Aequivalent des Stickstoffs.

Wir stehen mitten in der Entwicklung der Radicaltheorie. In der letzten Vorlesung habe ich versucht, Ihnen die Bedeutung des Radicals auseinanderzusetzen, heute will ich mich näher mit seiner Natur beschäftigen. Sie sind schon auf die Streitigkeiten vorbereitet, welche die Wahl einer bestimmten Atomgruppe als Radical einer Verbindung unter den Chemikern hervorgerufen hat, und ich halte es für meine Aufgabe, Sie zu Zeugen der wichtigsten Kämpfe zu machen. Namentlich war es die Constitution des Alkohols und der sich von ihm ableitenden Aetherarten, bei denen die Meinungsverschiedenheiten zum Ausbruch kamen, und da nicht zu leugnen ist, dass gerade die Auffassung dieser Verbindungen einen wesentlichen Einfluss auf die allgemeinen Ansichten ausübte, da ferner bei den sich an dieselben knüpfenden Discussionen die bedeutendsten Köpfe unserer Wissenschaft Theil genommen haben, so werden Sie mit mir einverstanden sein, wenn ich Ihnen an dieser Körpergruppe zu zeigen versuche, wie mannigfaltig und widersprechend die Ideen waren, welche die Ansichten über die Lagerung der Atome hervorriefen.

Schon in der letzten Vorlesung habe ich mich mit der sogenannten Aetherintheorie beschäftigt, welche durch eine Ver-

gleichung der Aetherarten mit den Ammoniaksalzen entstand. In diesen war dabei das Radical NH_3 angenommen, und wenn man auch der ganzen Auffassungsweise den Dualismus nicht abstreiten kann, so war sie doch nicht im Einklange mit den sonstigen Ansichten über Salze. Es existirte damals schon eine andere Theorie der Ammoniakverbindungen, nach welcher sie keine Ausnahmsstellung einnahmen, sondern einer rein dualistischen Betrachtung unterworfen waren.

Die Grundlage dieser Hypothese bildet die Annahme des Radicals Ammonium, das, wie sie wissen, Davy in die Wissenschaft eingeführt hatte [1]). Ampère [2]) und Berzelius [3]) hatten dann hauptsächlich beigetragen, demselben Geltung zu verschaffen. Der Vortheil dieser Auffassung gegenüber der anderen bei einer rein dualistischen Basis ist nicht abzuleugnen; denn hier erscheinen die Ammoniak(Ammonium)verbindungen den gewöhnlichen Salzen analog, was ihr Verhalten nothwendig machte. Man hat nämlich [4]):

Salmiak	$(N_2H_8)Cl_2$	KCl_2	Chlorkalium
Schwefelsaures Ammoniak	$(N_2H_8)OSO_3$	$KOSO_3$	Schwefelsaures Kali
Salpetersaures „	$(N_2H_8)ON_2O_5$	KON_2O_5	Salpetersaures „
Essigsaures „	$(N_2H_8)OC_4H_6O_3$	$KOC_4H_6O_3$	Essigsaures „

Es ist nun klar, dass man diese Art der Betrachtung auch auf die zusammengesetzten Aether übertragen konnte, indem man in denselben das Radical C_4H_{10} statt C_4H_8 annahm. Berzelius that diesen Schritt im Jahre 1833 [5]). Er wurde dazu nicht nur durch seine Vorliebe zu der Ammoniumtheorie, sondern auch durch neu aufgefundene Thatsachen geführt, die ich Ihnen hier mittheilen will.

1) Siehe p. 79. — 2) Annales de Chimie et de Phys. (2) II, 16, Anm. — 3) Gilbert, Ann. der Phys. XLVI, 131; Lehrb. d. Chem. 3. Auflage. — 4) Berzelius nimmt als 1 Atom Ammonium NH_4 an, doch kommt dies in Verbindung ebensowenig vor wie 1 Atom Ammoniak NH_3, sondern es tritt immer das Doppelatom $\bar{N}\bar{H}_4 = N_2H_8$ auf. Schon der Isomorphismus des Chlorammoniums mit dem Chlorkalium musste ihn bewegen, $\bar{N}\bar{H}_4 . Cl_2$ und nicht $(NH_4)_2Cl_2$ zu schreiben. — 5) Pogg. Ann. der Phys. u. Chem. XXVIII, 626.

Magnus hatte in demselben Jahre durch Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure auf Alkohol und Aether die Aethion und Isäthionsäure entdeckt[6]). Die letztere war durch Zersetzung der anderen mit Wasser erhalten worden und sollte den Analysen nach mit ihr isomer sein. Ihre Barytsalze erhielten der herrschenden Aetherintheorie zufolge die Formel: $C_4 H_8 + 2 SO_3 + BaO + H_2O$; nach Magnus waren sie als Verbindung von Aether und wasserfreier Schwefelsäure mit Baryt aufzufassen. Liebig's und Wöhler's Analysen des weinschwefelsauren (äthylschwefelsauren) Baryts[7]), welche durch Magnus bestätigt worden waren[8]), hatten für denselben die Zusammensetzung: $C_4 H_8 + 2 SO_3 + BaO + 2 H_2O$ festgestellt, d. h. es sollte 1 Atom Wasser mehr darin enthalten sein, als in den neu entdeckten Verbindungen. Berzelius macht nun darauf aufmerksam, dass diese durch Kochen mit Wasser nicht in Weinschwefelsäure übergeführt werden können, und dass deshalb die den Formeln zu Grunde liegende Betrachtungsweise, wonach in diesen Substanzen fertig gebildetes Wasser vorhanden, irrig sei. Alkohol und Aether sind nach ihm Oxyde zweier Radicale und zwar von $C_2 H_6$ und von $\bar{C}_2 \bar{H}_5 = C_4 H_{10}$. Die zusammengesetzten Aether blieben dadurch aus Aether p. exc. und Säure zusammengesetzt, allein es war in denselben kein Wasser mehr vorhanden, und sie wurden den Salzen vergleichbar.

Aether	$C_4 H_{10} O$	KO	Kali
Haloïdäther (Chloräthyl)	$C_4 H_{10} \cdot Cl_2$	$K Cl_2$	Chlorkalium
Essigäther	$C_4 H_{10} O + C_4 H_6 O_3$	$KO + C_4 H_6 O_3$	Essigsaures Kali
Salpeteräther	$C_4 H_{10} O + N_2 O_5$	$KO + N_2 O_5$	Salpeters. Kali.

Berzelius sah die Wichtigkeit seines Vorschlages sehr wohl ein. Er hatte jetzt erreicht, wonach er längst getrachtet hatte. Auch auf die organischen Verbindungen, oder doch wenigstens die bestuntersuchte Gruppe derselben war die dualistische Anschauung anwendbar, er hält die Freude, die ihm dies ver-

6) Ann. der Chem. u. Pharm. VI, 152. — 7) Ibid. I, 37. — 8) Magnus l. c.

ursacht, nicht zurück. Er spricht es aus, dass die organischen Körper jetzt nach Art der mineralischen als binäre Gruppen aufzufassen seien, dass dabei nur zusammengesetzte Radicale die Rolle der anorganischen Elemente spielen, eine Ansicht, welche Dumas und Liebig später in einer besonderen Abhandlung ausführlich entwickeln[9]), indem sie zu zeigen suchen, dass nicht Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff etc. die eigentlichen Elemente der organischen Verbindungen seien, sondern dass darin die zusammengesetzten Radicale dieselbe Bedeutung haben, wie die einfachen Körper für die Mineralsubstanzen.

Der Grund zum Zerwürfniss war jetzt vorhanden, und nicht lange sollte es dauern, so brach der Kampf aus. Die nächste Anregung dazu gibt Liebig, welcher der Aetherintheorie den Fehdehandschuh hinwirft[10]). Diese hat nach ihm keine Berechtigung, und alle Gründe, die man zu ihren Gunsten anführen könne, sollen auf falschen Versuchen beruhen. Zu diesen gehört zuerst eine Beobachtung Hennel's[11]), nach welcher die Schwefelsäure Aetherin (ölbildendes Gas) absorbire und direct Weinschwefelsäure erzeuge. Liebig weist nach, dass das Aetherin Hennel's mit Alkohol und Aetherdampf verunreinigt gewesen ist, und dass das reine Gas nicht von Schwefelsäure absorbirt wird[12]). Er greift dann die Formeln der Zeise'schen Platinchlorürverbindungen an, welche nach ihrem Entdecker aus Aetherin, Platinchlorür und Chlorkalium bestehen sollen[13]). Liebig glaubt aus den Analysen Zeise's und aus den Reactionen der Substanz schliessen zu dürfen, dass nicht Aetherin, sondern Aether in derselben enthalten ist. Schliesslich bestreitet er die Existenz des von Dumas und Boullay dargestellten äthyloxalsauren (oxalweinsauren) Ammoniaks, welches diese aus Oxaläther und trocknem Ammoniak-

9) Comptes rendus V, 567. — 10) Ann. der Chem. u. Pharm. IX, 1. — 11) Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. XIV, 282. — 12) Berthelot hat in neuester Zeit gezeigt, dass durch starkes Schütteln eine Absorption bewirkt werden kann. — 13) Mag. f. Pharm. XXXV, 105; Pogg. Ann. XXI, 533.

gas dargestellt hatten [14]). Nach Liebig bildet sich derselbe Körper bei Einwirkung von wässerigem Ammoniak und ist identisch mit Oxamid. — Damit schienen alle Anhaltspunkte der Aetherintheorie zerstört, und indem unser grosser Landsmann dieses hervorhebt, bekennt er sich zu Berzelius' Hypothese über die ätherartigen Verbindungen und weicht von ihm nur in der Auffassung des Alkohols ab. Auch in diesem nimmt er das Radical C_4H_{10} an, welches er Aethyl nennt, und zwar ist für ihn der Alkohol das Hydrat des Aethers $C_4H_{10}O, H_2O$. Dass hierdurch in einem Volumen Alkohol die halbe Menge von Atomen vorausgesetzt wurde, wie in demselben Volumen Aether, war für Liebig kein Hinderungsgrund. Man war jetzt weiter als je entfernt, die Avogadro'sche Hypothese zu adoptiren, wie auch aus folgenden Aeusserungen Liebig's zu entnehmen ist [15]).

„Abgesehen von dem Widerspruch, der darin liegt, wenn dem Aether als einem Oxyd die Fähigkeit abginge, sich auch mit Wasser zu einem Hydrate zu verbinden, während er sich wie andere Oxyde mit Säuren, und sein Radical wie die Metalle mit den Salzbildern zu vereinigen vermag, so kann das specifische Gewicht des Alkoholdampfes nicht als Grund für seine Constitution als ein Oxyd eines anderen Radicals angesehen werden; ich glaube im Gegentheil, dass gerade der Umstand, dass sich Aether und Wasserdampf in gleichen Raumtheilen und ohne Verdichtung vereinigen, für die Meinung spricht, dass diese Verbindung ein Hydrat des Aethers ist. — In der Bildung des Benzoëäthers aus absolutem Alkohol und Chlorbenzoyl sehen wir eine Wasserzersetzung, die sich nur auf die Zerlegung des Hydratwassers erstreckt."

Liebig war in seiner Argumentation zu weit gegangen: Zeise und Dumas protestirten mit Recht dagegen. Ersterer wiederholt seine frühere Untersuchung und findet die ersten Resultate bestätigt; in der vom Krystallwasser befreiten Ver-

14) Ann. de Chim. et de Phys. XXXVII, 15. — 15) Ann. d. Chem. u. Pharm. IX, 16

bindung ist kein Sauerstoff mehr vorhanden, es kann darin also auch kein Aether angenommen werden, nur Aetherin[16]. Auch Dumas sucht seine früheren Versuche aufrecht zu erhalten[17]. Er zeigt die Verschiedenheit der Einwirkung von wässerigem und trocknem gasförmigem Ammoniak; nur im ersten Falle bildet sich Oxamid, Ammoniakgas aber erzeugt den von ihm früher beschriebenen Körper, den er jetzt Oxamethan nennt und ihm die Formel C_4O_3, NH_3, C_4H_4 ($C = 6$) beilegt[18]. Dumas bleibt deshalb auch bei seiner alten Ansicht stehen und weist darauf hin, dass von ihm die Idee herrühre, wonach der Aether (Schwefeläther) die Base der zusammengesetzten Aether sei, nach ihm der ganze Inhalt der Aethyltheorie, während er einen Schritt weiter gehe, indem er sich den Aether aus Wasser und ölbildendem Gase zusammengesetzt denke.

Dumas hatte hierin nicht ganz Recht. Namentlich war ein Punkt, in dem er und Liebig auseinandergingen, und diesen hatte Liebig schon früher hervorgehoben[19]. Es war die Annahme Dumas', nach der im Aether zwei Wasserstoffatome eine von den übrigen verschiedene Rolle spielten, und gerade diese bekämpfte der deutsche Forscher. Die Entdeckung der Mercaptane durch Zeise[20] geben Liebig Gelegenheit, neue Beweise für die Richtigkeit seiner Ideen beizubringen[21]. Er betrachtet diese Verbindungen als dem Alkohol analog; sie sind aus Schwefeläthyl $C_4H_{10}S$ und Schwefelwasserstoff H_2S zusammengesetzt, und ihre so interessanten Metallverbindungen beweisen, dass darin wirklich zwei Atome Wasserstoff vorhanden sind, welche sich verschieden verhalten von den übrigen. Zwei Jahre später, 1836, stellt er dann nochmals alle Gründe zusammen, welche beide Ansichten für und gegen sich haben[22],

[16]) Ann. der Chem. u. Pharm. XXIII, 1. — [17]) Annales de Chim. et de Phys. LIV, 225, Ann. der Chem. u. Pharm. X, 277; Ibid. XV, 52. — [18]) Es scheint, als ob Dumas nach seinen früheren Versuchen 1 Atom Wasser mehr angenommen habe; doch geben die Analysen darüber keine sichere Entscheidung. — [19]) Ann. der Chem. u. Pharm. IX, 15. — [20]) Ibid. XI, 1. — [21]) Ibid. XI, 10. — [22]) Ibid. XIX, 270 Anmerkung.

und glaubt schliesslich aus den verschiedensten Thatsachen, namentlich aus den von Dumas damals schon entdeckten Substitutionserscheinungen den Schluss ziehen zu dürfen, dass der Aether kein Hydrat, sondern ein Oxyd sei.

Damit war der Gegenstand noch immer nicht erledigt. In der mit Peligot gemeinschaftlich ausgeführten Untersuchung des Holzgeistes hatte Dumas neue Stützen für seine Ansichten gefunden [23]. Es war ihm gelungen, die Zusammensetzung dieses Körpers, welchen verschiedene Chemiker ohne Erfolg in Angriff genommen hatten, festzustellen. Er hatte gezeigt, wie derselbe seinem ganzen Verhalten nach die grösste Aehnlichkeit mit dem Alkohol besitzt, ebenso wie dieser ätherartige Verbindungen mit den Säuren eingeht, und setzt deshalb darin das Radical $C_2 H_4$ Methylen voraus, polymer mit Aetherin. Von Neuem werden die Vortheile dieser Betrachtungsweise hervorgehoben, welche nicht zu der Annahme hypothetischer Radicale führe [24].

Die Discussion zwischen Berzelius, Dumas und Liebig, von denen ich Ihnen einige Auszüge mittheilte, war für unsere Wissenschaft von grossem Nutzen. Die Thatsachen wurden von den verschiedensten Seiten beleuchtet, und dies war der Fortentwicklung weit günstiger, als wenn Eine theoretische Ansicht zu sehr in den Vordergrund getreten wäre. Die genannten Chemiker waren in jener Zeit die Repräsentanten unserer Wissenschaft, um sie schaarten sich die anderen Forscher. Nur wenige vertraten selbständige Ansichten, und die Chemie war demnach in drei Lager getheilt. Freilich wurde im Jahre 1837 eine Art Waffenstillstand geschlossen: bei einer persönlichen Zusammenkunft bekehrte Liebig Dumas zu seinen Ansichten, und wir sehen die beiden Gelehrten mehrere wissenschaftliche Abhandlungen gemeinschaftlich publiciren [25], in welchen sie mittheilen, die organische Chemie von nun an mit vereinten Kräften und von gleichem Gesichtspunkte

[23]) Annales de Chim. et de Phys. LVIII, 5; Ann. der Chemie u. Pharm. XIII, 78, XV, 1. — [24]) Dumas und Peligot glauben das Methylen isoliren zu können. — [25]) Comptes rendus V, 567.

aus bearbeiten zu wollen, alle noch nicht durch sie untersuchten Körper in ihren Laboratorien analysiren zu lassen, weitere Forschungen in den verschiedensten Richtungen durch ihre Schüler anzubahnen und die Arbeiten Anderer einer strengen Kritik und Controlle zu unterwerfen. Doch war die Verbindung nur für kurze Zeit geschlossen, nach einem Jahre schon ist sie aufgehoben, und Jeder lenkt in besondere Bahnen ein, die mehr und mehr divergiren. Im Jahre 1840 stehen sich Beide schon wieder feindlich gegenüber, wenn auch vielleicht in ihren Aeusserungen vorsichtiger und höflicher als früher.

Dumas hatte in der Zwischenzeit Beobachtungen gemacht, welche ihn veranlassten, mit allen Traditionen zu brechen, den Dualismus und die elektrochemische Theorie zu verlassen und Ansichten auszusprechen, die namentlich Berzelius auf's heftigste angriff. Dieser, der bisher den wesentlichsten Antheil an der Entwicklung der Wissenschaft genommen hatte, der mit seinen Theorien den Gegnern die Spitze bot und mit Liebig und Dumas um die Palme gerungen hatte, tritt jetzt in eine unglückliche Phase seines für die Chemie so nützlichen Lebens. Er versucht ohne Erfolg Dumas' und Laurent's Ideen die seinigen gegenüberzustellen und kommt dabei zu so ungerechtfertigten Hypothesen, dass dieselben hier keine Beachtung verdienten, wenn sie nicht eben von dem Manne ausgesprochen worden wären, dessen Stimme und Urtheil früher mit Recht das grösste Gewicht hatten. Sie dürfen sich daher nicht wundern, dass ihm auch jetzt eine Schaar von Anhängern blieb, dass er noch immer einen Einfluss ausübte, wenn man diesen auch vielleicht nicht vortheilhaft nennen kann.

Ehe wir uns zu dieser Periode, zu der Substitutions-, Kern- und Typentheorie wenden, müssen wir noch einer weiteren Entwicklung der Radicale im früheren Sinne gedenken, mit der erst die verschiedenen Auffassungen über Alkohol und die davon sich ableitenden Verbindungen abschliessen.

Regnault hatte bei seiner Untersuchung des Oels der holländischen Chemiker gefunden, dass dasselbe bei der Destillation über Kalihydrat Salzsäure verliert, und einen Körper von

der Zusammensetzung $C_4 H_6 Cl_2$ erzeugt[26]). Er fasst diesen Körper als das Chlorür des Radicals Aldehyden $C_4 H_6$ auf und bestätigt seine Anschauungsweise durch die Darstellung der Brom- und Jodverbindung dieses Radicals, welches er auch im Aldehyd und in der Essigsäure voraussetzt. Er schreibt:

$C_4 H_6$	hypothetisches Radical Aldehyden
$C_4 H_6, Cl_2$	Chloraldehyden
$C_4 H_6, Br_2$	Bromaldehyden
$C_4 H_6, Cl_2 + H_2 Cl_2$	Chlorkohlenwasserstoff (Aethylenchlorür)
$C_4 H_6, Br_2 + H_2 Br_2$	Bromkohlenwasserstoff
$C_4 H_6, O + H_2 O$	Aldehyd
$C_4 H_6, O_3 + H_2 O$	Essigsäure.

Diese Untersuchung Regnault's, im Jahre 1835 ausgeführt, war durch Liebig angeregt und sollte Dumas beweisen, dass selbst in dem Aethylenchlorür nicht das Radical Aetherin vorhanden sei; sie sollte die Aetherintheorie stürzen und mag auch viel dazu beigetragen haben, Dumas zum Aufgeben seiner früheren Ansichten zu bewegen. Freilich hat in Folge dieser Arbeit auch Liebig das Radical Aethyl verlassen und die ätherartigen Verbindungen durch die Annahme von Acetyl $C_4 H_6$ zu erklären gesucht[27]). Wieder werden diese Körper mit den Ammoniaksalzen verglichen, doch wird jetzt in den letzteren das Radical Amid vorausgesetzt.

Acetyl	$Ac = C_4 H_6$	$Ad = N_2 H_4$	Amid
Oelbildendes Gas	$Ac H_2$	$Ad H_2$	Ammoniak
Aethyl	$Ac H_4$	$Ad H_4$	Ammonium
Aether	$Ac H_4 O$	$Ad H_4 O$	Ammoniumoxyd
Aethylchlorür	$Ac H_4 Cl_2$	$Ad H_4 Cl_2$. .	Salmiak
Alkohol	$Ac H_4 O + H_2 O$	$Ad H_4 O + H_2 O$	
Merkaptan	$Ac H_4 S + H_2 S$	$Ad H_4 S + H_2 S$	Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium.
Isäthionsäure	$Ac H_2 + 2 SO_3$	$Ad H_2 + SO_3$	Rose's wasserfreies schwefelsaures Ammoniak
Essigsäure	$Ac O + O_2$		
Aldehyd	$Ac O + H_2 O$		

26) Annalen der Chemie und Pharm. XV, 60. — 27) Ibid. XXX, 229.

Für die Ammoniaksalze und die zusammengesetzten Aether waren also drei Ansichten aufgestellt worden, die sich von einander nur durch die Anzahl von Wasserstoffatomen unterschieden, welche man im Radical annahm. Es sind diese

1) die Ammoniaktheorie von Lavoisier entsprechend der Aetherintheorie von Dumas und Boullay;
2) die Ammoniumtheorie von Davy, Ampère und Berzelius entsprechend der Aethyltheorie von Berzelius und Liebig;
3) die Amidtheorie von Davy und Liebig entsprechend der Acetyltheorie von Regnault und Liebig.

Liebig glaubte durch seine neue Hypothese alle Schwierigkeiten überwunden, alle Streitigkeiten, ob Aethyl-, ob Aetherintheorie, entschieden zu haben, und schliesst seine Abhandlung mit folgenden Worten: „Beide früher entgegenstehende Ansichten haben, wie man leicht bemerkt, unter diesem Gesichtspunkt einerlei Grundlage, und jede weitere Frage über die Wahrscheinlichkeit der einen oder anderen Theorie ist damit von selbst erledigt.“

Liebig hatte in gewisser Beziehung Recht; die Frage, ob Aethyl oder Aetherin im Alkohol vorhanden sei, wurde nicht mehr discutirt, nicht etwa weil man das Acetyl vorzog, sondern weil man anfing, den Radicalen eine andere Bedeutung zu geben. Die Substitutionserscheinungen, welche man damals schon kannte, wurden nach und nach von allgemeiner Anwendbarkeit und mit der Entdeckung der Trichloressigsäure gewannen die Hypothesen, welche Dumas und Laurent aufgestellt hatten, einen grossen Einfluss. Dadurch wurde nicht nur die Radicaltheorie in der jetzigen Form bedroht, sondern auch die Basis der chemischen Betrachtungsweise, der Dualismus und die elektrochemische Theorie angegriffen und schliesslich aus der Wissenschaft verdrängt. Sie führten dazu, die Radicale als veränderlich, die chemischen Verbindungen als etwas Einheitliches — Unitares — zu betrachten, und die Zweitheilung als willkührlich zu verdammen; in noch späterer Zeit dann, im

Verein mit den aus der Theorie der mehrbasischen Säuren sich entwickelnden Begriffen, zu einer Revidirung der Atomgrösse bei Verbindungen, zu der Feststellung des chemischen Moleküls und zur Typentheorie. Gleichzeitig nimmt der Aequivalentbegriff eine festere Form an und wird von dem des Atoms getrennt: man erkennt, dass die Atome nicht äquivalent, sondern verschiedenwerthig sind; es bildet sich die Atomicitätstheorie aus, welche zu der Bestimmung der rationellen Constitution, wie wir sie heute verstehen, angeregt hat.

Lassen Sie uns diese an Entdeckungen und Hypothesen reiche Zeit nicht nur von der Vogelperspective, sondern auch in der Nähe betrachten. Sie werden dabei erkennen, dass die Entwicklung der Chemie in den letzten 30 Jahren an interessanten und bedeutenden Momenten keiner Periode unserer Wissenschaft nachsteht. Die Theilnahme an derselben wird eine stets wachsende, und es ist eine schwierige Aufgabe, aus dem ungeheuren Material, welches in jener Zeit bearbeitet wurde, das herauszusuchen, was wesentlich und fördernd war, die Entwicklung der Ideen so zu geben, dass sie logisch und zugleich der Wirklichkeit entsprechend sind, Jedem Gerechtigkeit widerfahren zu lassen, und doch nicht über Einzelheiten oder Prioritätsstreitigkeiten den Faden zu verlieren.

Die Geschichte dieser Epoche ist noch niemals im Zusammenhang beschrieben worden*), und wenn ich einen solchen Versuch wage, so geschieht dies, wohl wissend, dass eine objective Darstellung dieser Zeit kaum möglich ist, und dass ich dabei eher den Kritiker als den Historiker abgebe. Ich habe mich jedoch bestrebt, diesen Auseinandersetzungen dadurch einigen Werth zu verleihen, dass ich stets darauf bedacht war, der Wahrheit so nahe zu kommen, wie meinen Kräften möglich, und mich nicht von Vorurtheilen oder Persönlichkeiten leiten zu lassen.

Schon der Begriff Aequivalenz konnte zu dem der Ersetz-

*) Wurtz, Histoire des doctrines chimiques, erschien erst während des Drucks dieser Vorlesungen.

barkeit oder Substitution führen: die Mengen zweier Säuren waren dann äquivalent, wenn sie dieselbe Quantität Base sättigten. In einem neutralen Salze konnte also eine Säure durch ihr Aequivalent ersetzt werden, ohne dass die Neutralität aufgehoben wurde. Mehr Berechtigung erhielt der Ausdruck „Ersetzbarkeit", nachdem Mitscherlich die Erscheinungen des Isomorphismus studirt hatte; man konnte jetzt sagen, dass gewisse Elemente in einem Krystall ohne Aenderung der Form durch andere vertreten werden. Diese Substitutionen hatten dabei die Eigenthümlichkeit, dass sie an keine Gewichtsverhältnisse gebunden waren, und um so auffallender erscheint es vielleicht, dass gerade sie ein wesentliches Hülfsmittel bei den Atomgewichtsbestimmungen wurden; dem lag eben die Hypothese zu Grunde, dass ein Atom nur durch ein anderes ersetzt werden konnte, d. h. dass die Zahl der Atome in isomorphen Verbindungen identisch sein soll. Da man überhaupt aber nur chemisch ähnliche Substanzen verglichen hatte, so war durch den Isomorphismus wohl ein Ausbau der herrschenden Ansichten möglich gewesen, aber diese Classe von Erscheinungen hatte niemals zu einem Angriff gegen das System geführt.

Ein solcher entstand aber jetzt aus einer Reihe von Thatsachen, die alle auf französischem Boden entdeckt wurden. Gay-Lussac hatte die Beobachtung gemacht, dass beim Bleichen des Wachses durch Chlor für jedes austretende Volum Wasserstoff ein gleiches Volum Chlor aufgenommen wird [28]. Dumas kam zu demselben Resultat bei der Behandlung des Terpentinöls mit Chlor [29], und als er im Jahre 1834 die Einwirkung dieses Gases und des Chlorkalks auf den Alkohol studirt, um die Natur und Bildungsweise des Chlorals und Chloroforms aufzuklären, bringt er die von Gay-Lussac für einen Fall beobachtete empirische Regel in folgende allgemeine Form [30]:

[28]) Gay-Lussac, Leçons de Chimie. — [29]) Annales de Chim. et de Phys. (2) LVI, 400. — [30]) Ibid. LVI, 113.

1) Wird ein wasserstoffhaltiger Körper der dehydrogenisirenden Einwirkung des Chlors, Broms oder Jods ausgesetzt, so nimmt er für jedes Volum Wasserstoff, das er verliert, ein diesem gleiches Volum Chlor, Brom etc. auf.

2) Enthält der Körper Wasser, so verliert er den diesem entsprechenden Wasserstoff ohne Ersatz.

Die zweite Regel wurde hauptsächlich aufgestellt, um die Bildung des Chlorals zu erklären und gleichzeitig die von Dumas vor sechs Jahren für den Alkohol adoptirte Formel $C_8H_8 + 2H_2O$ ($C=6$) zu rechtfertigen. Die Erscheinungen der Substitution sollen nach Dumas einen neuen Beweis liefern von der Verschiedenheit der Wasserstoffatome, von denen 8 mit Kohlenstoff und 4 mit Sauerstoff verbunden seien. Nur bei den ersteren findet Vertretbarkeit Statt, während die anderen ohne Ersatz entzogen werden.

Man hat $(C_8H_8 + 2H_2O) + 4Cl = \underset{\text{Aldehyd}}{C_8H_8O_2} + 4HCl$

$$C_8H_8O_2 + 12Cl = \underset{\text{Chloral}}{C_8H_2Cl_6O_2} + 6HCl$$

Die allgemeine Gültigkeit der von ihm aufgestellten Gesetzmässigkeiten sucht Dumas ausserdem noch an verschiedenen Beispielen nachzuweisen: indem er die richtige Zusammensetzung des Oels der Holländer feststellt, weist er darauf hin, dass der durch Chlor daraus entstehende, von Faraday untersuchte[31]) Chlorkohlenstoff ein neues Argument für die Richtigkeit seiner Ansichten liefert; ein solches findet er auch in der Einwirkung von Chlor auf Blausäure und Bittermandelöl etc.

Damit begnügt sich Dumas nicht. Er geht noch einen Schritt weiter, indem er auch Oxydationen als Substitutionserscheinungen auffasst, so z. B. den Uebergang des Alkohols in Essigsäure[32]). Hier wird jedes austretende Volum Wasserstoff durch $1/2$ Volum Sauerstoff ersetzt. Man hat nämlich:

$$\underset{\text{Alkohol}}{(C_8H_8 + H_4O_2)} + O_4 = \underset{\text{Essigsäure}}{(C_8H_4O_2 + H_4O_2)} + H_4O_2$$

31) Phil. Trans. 1821, 47. — 32) Annales de Chim. et de Phys. (2) LVI, 143.

Ebenso wird die Bildung der Benzoësäure aus dem Bittermandelöl erklärt:

$$\underset{\text{Bittermandelöl}}{C_{28}H_{10}O_2 \,.\, H_2} + O_2 = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_{28}H_{10}O_2 \,.\, O} + H_2O$$

Um die Einwirkungen des Sauerstoffs durch seine Regel begreifen zu können, drückt er diese auch in folgender Weise aus: wird eine Verbindung der dehydrogenisirenden Wirkung eines Körpers ausgesetzt, so nimmt sie von diesem eine dem verlorenen Wasserstoff äquivalente Menge auf.

In dieser Fassung scheint mir Dumas' Satz am bedeutendsten. Er zeigt uns, dass gleiche Volume Wasserstoff, Chlor, Brom und Jod äquivalent sind, während sie nur den halben Werth eines Sauerstoffvolums haben. Hier tritt also klar der Unterschied zwischen beiden hervor; es ist der Anfang einer Trennung von Atom und Aequivalent.

Die Erscheinungen der Substitution oder Metalepsie, wie sie Dumas auch nannte, wurde in den folgenden Jahren sowohl von ihm selbst, als auch von Peligot[33]), Regnault[34]), Malagutti[35]), aber namentlich von Laurent weiter verfolgt und es sind namentlich die selbständigen Erweiterungen, welche der Letztere Dumas' Regel gegeben hat, die wir jetzt in's Auge fassen wollen.

Laurent hat die Chemie durch eine sehr grosse Reihe experimenteller Arbeiten bereichert, welche leider in manchen Fällen der nöthigen Genauigkeit entbehren; es standen ihm nur sehr geringe materielle Mittel zu Gebote, und statt sich deshalb auf wenige Gebiete zu beschränken, hat Laurent, der höchst ideenreich war, vorgezogen, Vieles anzufangen und oberflächlich durchzuführen. Hierdurch verdarb er seinen Ruf als Experimentator und ward gleich beim Beginn seiner wissenschaftlichen Thätigkeit angefeindet, später aber namentlich von Berzelius und Liebig unverhältnissmässig schlecht behandelt. Es wirkte dies natürlich auf ihn zurück, er ging seinen eigenen

[33]) Ann. der Chemie und Pharm. XII, 24, XIII, 76, XIV, 50, XXVIII, 246. — [34]) Ibid. XVII, 157, XXVIII, 84, XXXIII, 310, XXXIV, 24 etc. — [35]) Ibid. XXIV, 24, XXV, 272, XXXII, 15, LVI, 268 etc.

Weg und ward immer unverständlicher, namentlich durch eine Nomenclatur, die fast nur von ihm gebraucht wurde. Viele seiner geistreichen und originellen Ideen gingen dadurch unserer Wissenschaft verloren oder werden Anderen als Verdienst zugeschrieben; Vieles ward uns erst durch Gerhardt überliefert, der ein langjähriger Freund und Mitarbeiter Laurent's war, und mit einer bestimmten Ausdrucks- und Auffassungsweise vielleicht weniger Geist, aber mehr Klarheit verband.

Schon frühe hatte Laurent angefangen, sich mit den Substitutionserscheinungen zu beschäftigen; er studirte zuerst das Naphtalin und dessen Derivate[36]), dann gleichzeitig mit Regnault die Abkömmlinge des Aethylenchlorürs[37]), später die Einwirkung von Chlor auf zusammengesetzte Aether[38]), auf die Destillationsproducte des Theers, hauptsächlich auf Phenol[39]) etc.

Durch diese vielfachen Untersuchungen überzeugte sich Laurent sehr bald, dass die Form, welche Dumas dem Substitutionsgesetz gegeben hatte, keine allgemein richtige war, dass in sehr vielen Fällen mehr oder weniger Chlor oder Sauerstoffäquivalente aufgenommen werden als Wasserstoffäquivalente verloren gehen, und umgekehrt; dass dies sogar bei Verbindungen stattfand, welche keinen Sauerstoff enthalten, für welche also die Ausnahme nicht durch Dumas' zweite Regel erklärt werden konnte[40]). Gleichzeitig aber weist Laurent darauf hin, dass das substituirte Product, wenn es eben durch äquivalente Vertretung entstanden ist, noch gewisse Analogien mit dem ursprünglichen zeigt, und er behauptet, dass das eintretende Chlor den Platz des ausgeschiedenen Wasserstoffs einnimmt und gewissermassen dessen Rolle spielt. Zum besseren Verständniss lasse ich seine eigenen Worte folgen[41]):

„Viele organische Substanzen verlieren, wenn sie mit Chlor

[36]) Ann. der Chemie und Pharm. VIII, 8, XIX, 38, XXXV, 292, XLI, 98, LXXII, 297, LXXVI, 298 etc. — [37]) Ibid. XII, 187, XVIII, 165, XXII, 292. — [38]) Ibid. XXII, 292. — [39]) Ibid. XXII, 292, XXIII, 60, XLIII, 200 etc. — [40]) Siehe S. 149. — [41]) Méthode de Chimie par Laurent p. 242; Thèse de docteur, Paris, 20. décembre 1837, p. 11, 88 u. 102; Annales de Chimie et de Phys. (2) LXIII, 384; Comptes rendus X, 413; Revue scientifique I, 161.

behandelt werden, eine gewisse Zahl Wasserstoffäquivalente, welche als Salzsäure entweichen; dem eliminirten Wasserstoff substituirt sich eine gleiche Zahl Chloräquivalente, so dass die physikalischen und chemischen Eigenschaften der ursprünglichen Substanz nicht wesentlich verändert werden. Die Chlormoleküle nehmen daher den durch die Wasserstoffmoleküle leer gelassenen Raum ein. Das Chlor spielt gewissermassen in der neuen Verbindung dieselbe Rolle, wie der Wasserstoff in der ursprünglichen Substanz[42])".

Laurent sucht sich einen Ausdruck der beobachteten Thatsachen und der darauf gegründeten Hypothesen in der sogenannten Kerntheorie[43]). Diese ist für unsere Wissenschaft, in der sie keine allgemeine Anerkennung fand, dadurch von Bedeutung, dass wir viele darin niedergelegte Ideen, wenn auch in einer anderen Form, adoptirt haben, und dass sie von Gmelin dem organischen Theile seines vortrefflichen Handbuches zu Grunde gelegt wurde. Ich will deshalb auch die Hauptsätze seiner Ansichten hervorheben.

Nach Laurent sind in allen organischen Verbindungen gewisse Kerne enthalten, welche entweder ursprüngliche (Stammkerne, radicaux fondamentaux) oder abgeleitete genannt werden. Die ersteren sind Verbindungen von Kohlenstoff mit Wasserstoff, in welchen das gegenseitige Verhältniss der Anzahl Atome ein einfaches ist (1 zu 2, 3, 4 etc., 2 zu 3 etc.). Für ein bestimmtes Verhältniss existiren mehrere Kerne, die untereinander polymer sind. Diese Fundamentalradicale sind ausserdem noch so gewählt, dass die darin enthaltenen Wasserstoff- und Kohlenstoffatome paarweise vorkommen.

Aus den Stammkernen entstehen die Nebenkerne durch Substitution des Wasserstoffs durch andere Elemente; z. B.

42) Ich will bemerken, gerade weil hierüber ein Prioritätsstreit entstand, vergl. Comptes rendus X, 409 u. 511, dass schon Liebig und Wöhler in ihrer Untersuchung des Bittermandelöls annehmen, dass bei der Bildung des Benzoylchlorürs das Chlor an die Stelle des Wasserstoffs getreten sei (Ann. der Chemie und Pharm. III, 263). — 43) Annales de Chimie et de Phys. (2) LXI, 125; vergl. auch Gmelin, Handbuch der Chemie IV, 16.

durch Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Stickstoff etc. Später nimmt er auch eine Vertretung durch Radicale oder Atomgruppen an. Bei derartigen Reactionen gilt stets Dumas' Regel, d. h. es wird der abgegebene Wasserstoff durch äquivalente Mengen ersetzt. Dies ist aber nicht die einzige Art der Veränderung, welche der Kern erfahren kann, und darin unterscheidet sich gerade Laurent von Dumas. Es können sich nämlich auch Atome und zwar in unbestimmter Menge an das Radical anlagern und von diesem wieder ohne Ersatz entfernt werden, während, wie gesagt, aus dem Kern kein Atom genommen werden kann, ohne dass sein Aequivalent eintritt, es würde sonst die Zerstörung der ganzen Gruppe erfolgen. Eine solche tritt unfehlbar ein, sobald Kohlenstoff in der Form von Kohlensäure, Kohlenoxyd etc. der Verbindung entzogen wird; dann geht entweder eine vollständige Zersetzung vor sich, oder es bildet sich ein neuer Kern, dessen Beziehung zu dem ersten aber nicht weiter bestimmt wird. — Die Nebenkerne zeigen nach Laurent eine grosse Aehnlichkeit in physikalischen und chemischen Eigenschaften mit den Stammradicalen; die durch Anlagerung entstandenen abgeleiteten Kerne dagegen haben einen anderen Charakter erhalten. So bewirkt die Anlagerung von Wasserstoff und Sauerstoff (Wasser) meist Alkohole, die von Sauerstoff allein Säuren und zwar soll durch 2 Atome Sauerstoff ein neutrales Oxyd, durch 4 Atome eine einbasische und durch 6 eine zweibasische Säure gebildet werden.

Laurent macht sich auch eine geometrische Vorstellung der organischen Verbindungen. Darnach sind die Kerne Säulen, in deren Ecken die Kohlenstoffatome stehen, während die Kanten durch die Wasserstoffatome gebildet sind. Solche Kanten können weggenommen und durch andere ersetzt werden, ohne das die Figur bedeutende Veränderungen erleidet. Wollte man jedoch die Stelle frei lassen, so würde der innere Zusammenhang aufhören und das Ganze zerfallen. Man kann an die Säule noch Atome in Form von Pyramiden anbauen und auf diese Weise die ganze Figur umhüllen, wodurch natürlich ihre Gestalt verändert wird. Diese Pyramiden kann man

wieder entfernen, und die erste Säule kommt wieder zum Vorschein.

Wir sind in unserer nüchternen Wissenschaft nicht an solche phantastische Theorien gewöhnt, und es mag Ihnen daher vorkommen, als ob hinter diesen bilderreichen Ansichten nichts für die Chemie Werthvolles versteckt sei. Um dies zu verhüten, will ich die Laurent'schen Hypothesen in unsere gewöhnliche Sprache übersetzen; Sie werden dann seine Ideen besser begreifen.

Die Kerntheorie ist offenbar aus der Radicaltheorie hervorgegangen, doch liegt darin eine wesentliche Umgestaltung der letzteren. Das Radical Laurent's ist nicht eine unveränderliche Gruppe von Atomen, sondern es ist eine Verbindung, die durch Substitution nach Aequivalenten verändert werden kann, wobei sie aber ihre charakteristischen Eigenschaften nicht einbüsst. So ist es denn Laurent möglich, alle seine Radicale von Kohlenwasserstoffen abzuleiten, was natürlich den älteren Ideen vollständig widersprach. Diese Radicale können sich mit anderen Atomen vereinigen und in den so entstehenden Körpern sind die Kerne als solche vorhanden; sie präexistiren darin und in diesem Punkte stimmt also Laurent mit seinen Vorgängern überein. Durch diese beiden Hypothesen kann er sich alle Thatsachen erklären, nicht nur die, welche Dumas' Regel folgen, sondern auch diejenigen, welche damit im Widerspruche stehen, und solcher hatte er sehr viele gefunden. Gleichzeitig gibt ihm seine Anschauung die Gründe, warum beide Arten von Reactionen möglich sind. Durch die Annahme von der Veränderlichkeit der Radicale umfasste begreiflicherweise eine Gruppe weit mehr Verbindungen, als dies bei der älteren Radicaltheorie möglich war; Laurent konnte also, wie man heute sagen würde, weit mehr „genetische Beziehungen“ entdecken, und das war ein unbestreitbarer Vortheil. Da er die Anzahl von Kohlenstoffatomen in dem Kern constant annahm, zerfielen die Körper in Reihen nach ihrem Kohlenstoffgehalte, was den Anhalt zu einer vorzüglichen Systematik gab. Zwischen den so entstehenden Reihen war für ihn kein verknüpfendes

Band vorhanden und dadurch unterscheidet sich Laurent's Eintheilung von den heutigen Classificationen, welche auch diese Beziehungen so viel als möglich hervortreten lassen. Solches war damals freilich noch nicht ausführbar.

Nach diesen Auseinandersetzungen stimmen Sie mir vielleicht bei, wenn ich behaupte, dass in Laurent's Kerntheorie vieles Neue und Gute ausgesprochen ist. Ihre Bedeutung lag hauptsächlich darin, dass sie einer allgemeinen Anwendung fähig war und als Basis eines ausführlichen Lehrbuches vortrefflich benutzt werden konnte, wie dies Gmelin bewiesen hat. In dieser Hinsicht zeichnet sie sich sehr vortheilhaft vor der Radicaltheorie aus, welche durch die zu bestimmte Form, welche man dem Radical gegeben hatte, immer nur nach gewissen Richtungen hin von Nutzen sein konnte, während sie andere Beziehungen übersah.

Ich glaube, dass es vortheilhaft sein wird, Ihnen an einigen Beispielen zu zeigen, in welcher Art Laurent seine Theorien benutzte, und welches seine Formeln für verschiedene Verbindungen waren. Ich will dabei Ihnen bekannte Körpergruppen wählen.

Kern Etheren C_4H_8 ($C = 12$)[44]

Chlorwasserstoffsaures Etheren . . .	$C_4H_8 + H_2Cl_2$
Chloretheras	$C_4H_6Cl_2$
Chlorwasserstoffsaures Chloretheras .	$C_4H_6Cl_2 + H_2Cl_2$
Chloretheres	$C_4H_4Cl_4$
Chlorwasserstoffsaures Chloretheres .	$C_4H_4Cl_4 + H_2Cl_2$
Chloretheris	$C_4H_2Cl_6$
Chlorwasserstoffsaures Chloretheris .	$C_4H_2Cl_6 + H_2Cl_2$[45]
Chloretheros	C_4Cl_8
Etheroschlorid	$C_4Cl_8 + Cl_4$
Chloral	$C_4Cl_6O + H_2O$
Bromal	$C_4Br_6O + H_2O$
Chloressigsäure (damals unbekannt)	$C_4H_2Cl_4O + O_2$

[44]) Ann. der Chemie und Pharm. XXII, 303. — [45]) Das Princip der angewandten Nomenclatur rührt von Dumas her (Annalen der Chemie und Pharm. XIV, 50), Laurent hat dasselbe fast immer benutzt.

Kern Methylen C_2H_4

Chloroform	$C_2Cl_4 + H_2Cl_2$
Bromoform	$C_2Br_4 + H_2Br_2$
Cyan	C_2Az_2
Blausäure	$C_2Az_2 + H_2$
Cyansäure	$C_2Az_2 + O$ [46])

Kern $C_{14}H_{14}$

Bittermandelöl	$C_{14}H_{10}O_2 + H_2$
Benzoësäure	$C_{14}H_{10}O_2 + O$
Hydrobenzamid	$C_{14}H_{10}Az_{4/3} + H_2$ [47]).

Absichtlich habe ich gerade diese Beispiele gewählt. Dieselben führen uns auf einen Punkt von Laurent's Ansichten, den wir bisher nur flüchtig berührt hatten. Da er nämlich Substitutionen des Wasserstoffs durch Stickstoff annahm, so können wir die Frage aufwerfen, welches das Aequivalent des Stickstoffs war. Aus der Ableitung des Cyans aus dem Methylen erkennen wir, dass Laurent 1 Atom = 14 Theile Stickstoff äquivalent mit 2 Atomen oder Gewichtstheilen Wasserstoff setzte. Diese Hypothese passte nicht auf das Hydrobenzamid, welches Laurent durch Behandlung des Bittermandelöls mit Ammoniak erhalten hatte. Sollte der neue Körper auf denselben Kern bezogen werden, von dem er den Benzoësäurealdehyd ableitete, so mussten $^2/_3$ Atome d. h. 9,33 Theile Stickstoff mit 2 Theilen Wasserstoff gleichwerthig sein. Laurent wusste aus diesem Dilemma nicht herauszukommen. Bineau entschied die Frage [48]). In einer ausführlichen Abhandlung vom Jahre 1838 sucht er der Aufgabe, das Aequivalent des Stickstoffs zu bestimmen, eine Lösung zu geben. Nachdem er erörtert, dass die gewöhnliche Methode, diese Zahl festzustellen, eine grosse Willkührlichkeit enthalte, indem man meist die Menge eines Körpers, welche in seiner niedrigsten Oxydationsstufe mit 100 Theilen Sauerstoff verbun-

46) In Frankreich schrieb man damals, wie auch jetzt noch vielfach als Zeichen für das Stickstoffatom Az, von Azote. Ich habe dasselbe hier aus einem weiter unten ersichtlichen Grunde gebraucht. — 47) Annales de Chimie et de Phys. (2) LXII, 23. — 48) Ibid. (2) LXVII, 225.

den sei, mit dieser Quantität Sauerstoff äquivalent voraussetze, während man doch mit demselben Rechte von irgend einer anderen Oxydationsstufe ausgehen könne, kommt er auf andere Anhaltspunkte in dieser Beziehung. Diese findet er namentlich in den Wasserstoffverbindungen. Er vergleicht das Ammoniak dem Wasser und fragt, wie viel Sauerstoffatome nöthig sind, um den mit 1 Stickstoffatom verbundenen Wasserstoff vollständig zu oxydiren. Bekanntlich bedarf man hierzu $1^1/_2$ Atome, und so findet Bineau 14 Thle. Stickstoff mit 24 Thln. Sauerstoff und 3 Thln. Wasserstoff gleichwerthig, d. h. das Aequivalent des ersteren, 16 Thle. Sauerstoff gegenüber, $9{,}33 = Az_{2/3}$; er führt dafür das Zeichen N ein, indem er darauf aufmerksam macht, dass das Hydrobenzamid sich jetzt Dumas' Regel füge. Sie werden es natürlich finden, dass Laurent der Bineau'schen Bestimmung beitrat.

Die Kerntheorie ärntete fast von keiner Seite Beifall. Dumas benutzte Vieles bei der Aufstellung der Typentheorie, und obgleich er Laurent dabei citirte, so wurden doch Ansichten, welche unstreitig zuerst von diesem ausgesprochen waren, Dumas zugeschrieben. Freilich fanden sie auch, durch die grössere Autorität und Stellung, welche dieser besass, eher Anklang.

Liebig aber sprach sich sehr energisch gegen Laurent aus[49], und er hatte mit seinen Beschuldigungen nicht ganz Unrecht. Bei der Anwendung seiner Theorie hatte sich Laurent viele Willkührlichkeiten zu Schulden kommen lassen, die Liebig vortrefflich hervorzuheben wusste. Ferner greift er die von Laurent entdeckten Thatsachen an, die demselben zur Stütze seiner Ansichten dienten, und auch diese vermögen nicht immer der scharfen Kritik Liebig's zu widerstehen.

Viel heftiger noch waren Berzelius' Ausfälle[50], die er irrthümlich gegen Dumas richtete. Für den Schöpfer der elektrochemischen Theorie war die Ansicht, dass sich das negative

49) Ann. der Chemie und Pharm. XXV, 1. — 50) Vergl. Comptes rendus VI, 629, 1838 und Berzelius' Jahresbericht 1839, XIX, 361.

Chlor an die Stelle des positiven Wasserstoffs setzen könne, ohne die Natur des Products zu verändern, durchaus unannehmbar. Er macht alle erdenklichen Anstrengungen, die immer wachsende Zahl der Substitutionsproducte mit seinen Theorien in Einklang zu bringen, ich verschiebe jedoch die ausführliche Darlegung seiner Ansichten auf eine spätere Vorlesung und will heute mit einer Bemerkung Gerhardt's schliessen[51]), die uns den klaren und verständigen Blick dieses damals noch ganz jungen Mannes erkennen lässt.

Laurent's Formel für das Oel der Holländer war $C_4H_6Cl_2 + H_2Cl_2$. Dasselbe sollte durch Behandlung mit Chlor in Chlorkohlenstoff C_4Cl_{12} übergehen[52]). Nach Gerhardt ist Laurent's Formel deshalb schon unrichtig, da sie eine Zersetzung der Salzsäure durch Chlor unter Salzsäurebildung voraussetzt.

51) Journal für praktische Chemie XV, 17. — 52) Phil. Trans. 1821, 47.

Neunte Vorlesung.

Graham's Untersuchung der Phosphorsäure. — Liebig's Theorie der mehrbasischen Säuren, seine Ansichten über Säuren im Allgemeinen. — Aufnahme der Davy-Dulong'schen Hypothese. — Entdeckung der Trichloressigsäure. — Typentheorie. — Angriff auf die elektrochemische Theorie. — Berzelius' Erwiederungen. — Paarlinge.

Es ist vielleicht nicht unzweckmässig, wenn ich das Wesentlichste, was ich über die Substitutionserscheinungen mitgetheilt, Ihnen in wenigen Zügen ins Gedächtniss zurückrufe.

Die hierhergehörigen Thatsachen wurden zuerst durch Dumas 1834 zusammengefasst. Er war es, der die beobachteten Gesetzmässigkeiten durch allgemeine Regeln auszudrücken suchte. Der Wichtigkeit des Gegenstandes wegen will ich Ihnen diese jetzt in einer anderen Form wiederholen [1]).

1) Wenn einem wasserstoffhaltigen Körper durch Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff etc. der Wasserstoff entzogen wird, so nimmt er für jedes Wasserstoffatom, welches er abgibt, ein Atom Chlor, Brom, Jod oder ein halbes Atom Sauerstoff auf.

2) Enthält der wasserstoffhaltige Körper Sauerstoff, so gilt die Regel ohne Modification.

3) Enthält der Körper Wasser, so verliert dieses seinen Wasserstoff ohne Ersatz; entzieht man ihm aber noch mehr Wasserstoff, so wird dieser nach der ersten Regel substituirt.

[1]) Dumas, Handbuch der angew. Chemie, übersetzt von Engelhardt, V, 97.

Laurent fand Thatsachen im Widerspruch mit diesen Gesetzen; er stellte die Additionsproducte des Naphtalins dar, welche bei der Behandlung mit Chlor entstehen [2]), er wies auf die Verbindbarkeit des Aetherins mit Chlor und Chlorwasserstoff hin etc., kurz er überzeugte sich, dass Substitution nach Aequivalenten nicht die allgemeine Regel sei; dagegen macht er darauf aufmerksam, dass in den Fällen, wo dieselbe Anwendung findet, das veränderte Product noch gewisse Eigenschaften mit dem ursprünglichen theilt. Er fasst seine Beobachtungen und Ansichten in der Kerntheorie zusammen, auf deren Einzelheiten ich hier nicht nochmals eingehen kann.

Es sei mir dagegen erlaubt, an die Darlegung dieser Epoche anschliessend, eine allgemeine Bemerkung zu machen. Ich möchte Sie nämlich darauf hinweisen, wie in Folge der Substitutionserscheinungen der Begriff Aequivalent eine sichere und bestimmtere Form annahm. So wie man nämlich mit Dumas annahm, dass die sich ersetzenden Mengen gleichwerthig sind, was nach Laurent's Ansichten, welche eine directe Vergleichung zwischen Anfangs- und Endproduct ermöglichten, eine gewisse Berechtigung hatte, so waren nur noch eine Reihe von Versuchen nöthig, um die Aequivalente der sich vertretenden Körper zu bestimmen. In dieser Richtung arbeitet denn auch ein Theil der Chemiker; man hat deshalb bei den in jener Zeit publicirten Schriften sehr darauf zu achten, welcher Schule der Autor angehört, denn gerade jetzt fängt die Gmelin'sche Schule an, welche auch in Aequivalentformeln schrieb oder vielmehr schreiben wollte, einen grossen Einfluss zu gewinnen. Während die Anhänger der Substitutionstheorie, die sich der Aequivalente bedienten, trotz mancher Fehler und Irrthümer, doch immer das Bestreben hatten, die Begriffe von einander zu trennen, und jeden in seiner Weise consequent zu verfolgen, könnte man fast das Gegentheil von ihren Widersachern behaupten. Man wusste, dass 1 Aequivalent Thonerde Al_2O_3 drei Mal so viel Schwefelsäure zur Sättigung braucht als 1 Aequi-

2) Ann. der Chemie und Pharm. XII, 187.

valent Kali KO, man wusste, dass 1 Aequivalent Phosphorsäure PO_5 3 (eigentlich 2) Mal mehr Basis zur Bildung eines Neutralsalzes bedarf, als 1 Aequivalent Salzsäure, und doch liess man sich nicht beirren, für diese Quantitäten den Ausdruck „Aequivalent“ zu gebrauchen.

Gerade weil unsere heutige Chemie wesentlich auf den Unterschied der Begriffe Atom und Aequivalent basirt ist, muss ich auch Alles, was zu einer solchen Trennung führen konnte, doppelt betonen und wollte Sie darauf hinweisen, dass in den dreissiger Jahren durch die Substitutionserscheinungen ein neues Mittel zur Aequivalentbestimmung gegeben war, worin also in Beziehung auf die uns jetzt speciell interessirende Frage ein Fortschritt lag. Allein auch von ganz anderer Seite ward gezeigt, dass die Atome zusammengesetzter Körper nicht äquivalent sein müssen; entscheidende Gründe wurden geltend gemacht, um die Unterschiede hervorzuheben, welche in dieser Hinsicht eine der bestuntersuchten Classen von Verbindungen, die Säuren, besitzen. Die hierhergehörigen Versuche fallen der Zeit nach früher als die Aufstellung der Typentheorie durch Dumas, die nächste Entwicklungsstufe der Substitutionserscheinungen, und ich glaube schon deshalb sie vorher behandeln zu müssen. Wenn auch beide Gebiete damals weit getrennt schienen, so ist doch eine Beeinflussung nicht nur denkbar, sie lässt sich sogar nachweisen, und es darf deshalb die chronologische Ordnung nicht ganz aus dem Auge verloren werden.

Selten waren zu einem grossen Erfolge so wenig Arbeiten nöthig, wie bei der Aufstellung der Theorie mehrbasischer Säuren. Gleich elegant und bestimmt sind Versuch und Idee, welche der experimentellen Wissenschaft dieses weite Feld der Forschung öffneten, und der Theorie so neue und sichere Anhaltspunkte boten. Nur Wenige haben Theil genommen an diesem für die Chemie wichtigen Momente, doch sind es wackere Streiter gewesen, welche uns dies Land eroberten, und einmal betreten, war uns der Boden sicher, trotz des Widerspruches einer Autorität, deren Worte, sonst mit ängstlicher Gewissenhaftigkeit befolgt, hier im Winde verhallten.

Der erste Anstoss zu einer Veränderung der Ansichten über Säuren geschah durch Graham. Seine Untersuchung der Phosphorsäure, die Art, wie er die Resultate darstellt, frei von vorgefassten Meinungen und Hypothesen, klar und bestimmt in der Ausdrucksweise, beweisen uns, dass wir mit einem scharfen, hellsehenden Kopfe zu thun haben. Berücksichtigt man die Ideen, welche unmittelbar durch die Untersuchung angeregt werden mussten, überblickt man die geistigen Fortschritte, welche freilich nicht ausschliesslich aber doch zum grossen Theil durch Graham's Arbeit gemacht wurden, so wird man zugeben, dass selten durch eine einzige Abhandlung so Grosses geleistet wurde.

Durch Clark's Untersuchung der Phosphorsäure[3]) war man zu der Ansicht gelangt, dass sie in zwei isomeren Zuständen existire, welche namentlich in den Salzen grosse Verschiedenheiten zeigen sollten[4]). Das gewöhnliche phosphorsaure Natron fällte neutrale Silbersalze gelb und die Lösung reagirte sauer, das pyrophosphorsaure Salz dagegen fällte weisses pyrophosphorsaures Silber und die Neutralität blieb erhalten. Man wusste freilich, dass das eine Natronsalz mit mehr Wasser krystallisirt als das andere, hielt dies übrigens für Krystallwasser und legte darauf kein Gewicht, so dass man beide Säuren als isomere Modificationen betrachtete[5]). Graham hat diesen Irrthum beseitigt, es gelang ihm, Klarheit in dieses damals dunkle Gebiet zu bringen dadurch, dass er das Wasser, welches in den Säurehydraten enthalten war, nicht als zur Constitution unwesentlich vernachlässigte, sondern nachwies, dass dasselbe die Rolle der Basis übernehme[6]). Der berühmte englische Forscher zeigte im Jahre 1833, wie die gewöhnliche Phosphorsäure und alle ihre Salze sich betrachten lassen als Verbindungen von 1 Atom Phosphorsäure P_2O_5 mit 3 Atomen Basis, welche vollständig oder theilweise durch Wasser ersetzt sein können. So besteht nach ihm das gewöhnliche (neutral

[3]) Schweigger, Journ. Chem. Phys. LVII, 421. — [4]) Siehe auch Stromeyer, Schweigger's Jahrb. der Chemie und Physik 1830, I, 125. — [5]) Vergl. Berzelius, Lehrb. der Chemie 3. Aufl. II, 60. — [6]) Phil. Trans. 1833, p. 253. Ann. der Chem. und Pharm. XXV, 1.

reagirende) phosphorsaure Natron aus 1 Atom Phosphorsäure verbunden mit 2 Atomen Natron und 1 Atom Wasser; beim Zusammenbringen mit salpetersaurem Silber wird das Silbersalz mit 3 Atomen Silber niedergeschlagen, während gleichzeitig salpetersaures Natron und Salpetersäure in Lösung bleibt, wodurch das schon von Berthollet (in ähnlichen Fällen) beobachtete Sauerwerden beim Vermischen zweier Neutralsalze[7]), diese Ausnahme vom Richter'schen Gesetze, erklärt wurde. Es tauschen sich dabei 2 Atome Natron und 1 Atom Wasser gegen 3 Atome Silberoxyd aus.

Ein weiteres sehr wichtiges Resultat der Graham'schen Untersuchung liegt in der Analyse der Pyrophosphorsäure und ihrer Verbindungen. Graham zeigt, dass beim Erhitzen des oben erwähnten Natronsalzes über 350^0 das darin enthaltene Wasser entweicht und man auf diese Weise das bereits bekannte pyrophosphorsaure Natron erhält, welches aber nicht, wie man glaubte, mit dem ursprünglichen Salz isomer ist, sondern sich eben durch den Mindergehalt von 1 Atom Wasser unterscheidet, welcher für die Natur der Säure von wesentlicher Bedeutung ist. Auch der weisse Niederschlag, welcher mit Silbersalzen erzeugt wird, enthält nur 2 Atome Silberoxyd, und es ist eine ganz allgemeine Eigenschaft der Pyrophosphorsäure nur 2 Atome Basis (oder Wasser) zu sättigen, wodurch sie sich sehr auffallend von der gewöhnlichen Phosphorsäure unterscheidet. In der letzteren verhält sich der Sauerstoffgehalt der Basis zu dem der Säure wie 3 zu 5, in der anderen wie 2 zu 5.

Ferner findet Graham, dass beim Erhitzen des sauren phosphorsauren Natrons, welches nach ihm aus 1 Atom Phosphorsäure, 1 Atom Natron und 2 Atomen (Basis) Wasser besteht, beide Wasseratome entweichen und ein bisher unbekanntes Salz, das metaphosphorsaure Natron, gebildet wird. Die darin enthaltene Säure ist dadurch charakterisirt, dass sie durch 1 Atom Basis gesättigt wird, während sie im freien Zustand

[7]) Berthollet, stat. chim. I, 117.

1 Atom Wasser enthält. Die Silberverbindung war wieder verschieden von den beiden übrigen; hier war das Verhältniss der Sauerstoffmengen von Basis und Säure wie 1 zu 5.

Schliesslich wird in der Untersuchung nachgewiesen, dass die Meta- und Pyrophosphorsäure ebenso wie die meisten ihrer Salze, wenn sie mit Wasser gekocht oder noch besser mit kohlensaurem Natron geschmolzen werden, in gewöhnliche Phosphorsäure resp. ein Salz derselben übergehen.

Aus Graham's Arbeit liessen sich zwei wichtige theoretische Schlüsse unmittelbar folgern.

1) In den Säuren ist eine gewisse Anzahl Wasseratome enthalten, die Salze entstehen durch deren Vertretung.

2) Die Atome der Säuren sind den Atomen der Basen nicht immer äquivalent; bei einigen ist sogar das Verhältniss ein wechselndes. So hatte Graham aus demselben Phosphorsäureanhydrid drei Hydrate darstellen gelehrt, die ganz verschiedene Basismengen aufnehmen konnten.

Liebig sprach im Jahre 1838 mit grosser Klarheit und Bestimmtheit diese Folgerungen aus[8]). Ein Genie wie er konnte sich aber nicht damit begnügen, Gedanken zu veröffentlichen, die nur Consequenzen von Versuchen Anderer waren. Wir verdanken Liebig eine vortreffliche Untersuchung über eine Reihe organischer Säuren, aus welcher hervorging, dass die Phosphorsäure, was ihr Verhalten den Basen gegenüber betrifft, nicht allein steht, d. h. dass auch andere Säuren die Eigenschaft besitzen, durch ein Atom mehrere Atome Basis zu sättigen. So konnte er denn, auf breiter Grundlage fussend, die Idee der mehrbasischen Säuren einführen.

Liebig's experimentelle Untersuchung erstreckt sich auf die Knallsäure, Cyanursäure, Mekonsäure, Komensäure, Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure etc. Bei allen diesen Verbindungen findet er in den Salzen Verhältnisse, welche denen der Phosphorsäure ähnlich sind. Namentlich aber sucht er

[8]) Ann. der Chemie und Pharm. XXVI, 113; vergl. Comptes rendus V, 863.

die drei Cyansäuren, d. h. Cyansäure, Knallsäure [9]) und Cyanursäure, den drei Phosphorsäuren an die Seite zu stellen. Hier wie dort ist nach ihm eine Atomgruppe vorhanden, welche die Fähigkeit hat, bald 1, bald 2, bald 3 Atome Basis zu sättigen. Während sich aber bei der einen das Atomgewicht nicht verändert, nimmt dieses bei der anderen im Verhältniss der Sättigungscapacitäten zu, so dass die entstehenden Salze mit einander polymer sind. Im letzteren Falle bleibt also der Quotient aus der Sauerstoffmenge von Basis in Säure unverändert, während solches nach Graham bei den Varietäten der Phosphorsäure nicht der Fall ist.

Liebig schreibt:

$3MO.P_2O_5$	Phosphorsaures Salz	$3MOCy_6O_3$	Cyanursaures Salz
$2MO.P_2O_5$	Pyrophosphors. Salz	$2MOCy_4O_2$	Knallsaures Salz
$MO.P_2O_5$	Metaphosphors. Salz	$MOCy_2O$	Cyansaures Salz

Ungleich wichtiger sind die Erörterungen Liebig's, welche ihn dazu führen, eine Trennung zwischen Säuren, die sich der Phosphorsäure analog verhalten, und den übrigen vorzuschlagen. Sein Gedankengang ist hier ungefähr folgender: Nicht bei allen Säuren, welche mit der Phosphorsäure die charakteristische Eigenschaft theilen, durch 1 Atom mehrere Atome Basis zu neutralisiren, sind die Verhältnisse so complicirt wie bei der letzteren, und es ist daher nicht bei allen so leicht nachzuweisen, dass sie in diese Kategorie gehören. Bei der Phosphorsäure mag man das Atomgewicht wählen, wie man will, niemals wird man erreichen können, dass in den drei verschiedenen Modificationen 1 Atom Säure 1 Atom Basis sättigt [10]). Welches sind nun die Merkmale, die uns erkennen lassen, dass wir es mit einem Körper dieser Gruppe zu thun haben?

Zur Entscheidung dieser überaus wichtigen Frage benutzt Liebig das Experiment. Er vergleicht das Verhalten der Phosphorsäure mit der Schwefelsäure, einer Verbindung, bei der

9) Liebig gibt der Knallsäure die Formel $2H_2O.Cy_4O_2$ ($H = 1$, $C = 12$, $O = 16$). — 10) Unter Säure ist hier wie in den vorhergehenden Entwicklungen das Anhydrid zu verstehen.

er keinen Grund hat, sie in dieselbe Classe zu zählen, indem er sagt[11]):

„Bringen wir zu dem sauren schwefelsauren Kali eine andere Base, welche mit dem Kali nicht isomer ist, und die mit der Schwefelsäure ein Salz ohne Halhydratwasser[12]) bildet, mit Natron z. B., so theilt sich das saure Salz in zwei neutrale, in Glaubersalz und schwefelsaures Kali, welche von einander getrennt krystallisiren.

„Wird zu dem sauren phosphorsauren Natron hingegen eine gewisse Menge Kali gebracht, so entsteht phosphorsaures Natronkali, vollkommen analog in seiner Zusammensetzung dem sauren Salz. Es enthält 3 Atome Basis, 2 davon sind Natron und Kali, 1 Atom von den zwei vorher darin enthaltenen Atomen Wasser ist ersetzt durch Kali, das zweite Atom bleibt in der Zusammensetzung des neuen Salzes.

„Dieses Verhalten trennt die Phosphorsäure und Arsensäure von der grösseren Zahl aller anderen Säuren; in ihrer Eigenschaft sich mit mehreren Atomen Basis zu verbinden, liegt an und für sich die Fähigkeit, Salze derselben Classe mit verschiedenen Basen zu bilden, verschieden von denen, die man Doppelsalze nennt. Ich betrachte diesen Charakter als entscheidend für die Constitution dieser und aller Säuren, welche ähnliche Verbindungen wie die Phosphorsäure bilden.“

So war also ein Criterium zur Trennung der Phosphorsäure und ihrer Analoga von den übrigen Säuren gefunden, und Liebig benutzt dasselbe, um festzustellen, dass alle von ihm untersuchten Körper in diese Classe gehören. Sehr interessant und wichtig sind die Gründe, welche ihn bestimmen, auch die Weinsäure dieser Gruppe anzureihen. Man schrieb damals diese Verbindung $C_4 H_4 O_5$, so dass ihr Atomgewicht nur 1 Atom Basis sättigte. Die Existenz des Seignette-Salzes und des Ammoniakweinsteins, welche man aus der sauren Kaliverbindung durch

[11]) Liebig, l. c. p. 144. — [12]) Halhydratwasser nennt Liebig dasjenige Wasser der Salze, welches durch Aequivalente neutraler Salze abgeschieden und vertreten werden kann.

Neutralisation mit der betreffenden Basis erhalten kann, beweisen Liebig, dass auch die Weinsäure die Fähigkeit hat, zwei Atome Basis zu sättigen, was ihn dazu führt, ihr Atomgewicht zu verdoppeln, d. h. sie $C_8 H_8 O_{10}$ zu schreiben. Der geistreiche Autor dieser berühmten Abhandlung hat also sehr wohl verstanden, dass die angestellten Betrachtungen ein neues Hülfsmittel zur Bestimmung des Atomgewichtes gaben.

Die Trennung der Säuren in verschiedene Gruppen begründet Liebig durch folgende Worte[13]:

„Man könnte die Säuren eintheilen in ein-, zwei- und dreibasische. Unter zweibasischen Säuren würde man solche verstehen, deren Atom sich mit zwei Atomen Basis vereinigt in der Art, dass diese beiden Atome Basis zwei Atome Wasser der Säure ersetzen. Der Begriff des basischen Salzes bleibt hiermit unverändert. Verbindet sich 1 Atom einer Säure mit 2 oder mehr Atomen Basis und wird nur 1 Atom Wasser abgeschieden, mithin weniger als die Anzahl der Aequivalente fixer Basis betragen, so ist ein eigentlich basisches Salz entstanden[14].“

So war denn dieser grosse Schritt geschehen; durch Graham's Arbeit vorbereitet, durch Liebig's Untersuchungen ausgeführt und begründet. Wenn wir ganz gerecht sein wollen, und wir legen darauf Werth, so dürfen wir nicht verschweigen, dass Liebig die erste Abhandlung über diesen Gegenstand mit Dumas gemeinschaftlich 1837 publicirte[15]; es war die einzige Frucht jener in Aussicht genommenen Association der beiden Gelehrten.

In derselben Abhandlung, in welcher Liebig die Theorie der mehrbasischen Säuren ausführlich entwickelt, wodurch die Säuren in mehrere Classen zerfielen, sucht er durch eine „Hypothese“ die bisher bestandene Theilung in Wasserstoff- und

13) Liebig, l. c. 169. — 14) Auch in der Eigenschaft, Pyrosäuren zu bilden, findet Liebig einen Grund, die Säuren zu den mehrbasischen zu zählen (l. c. p. 169). — 15) Comptes rendus V, 863. Einem Briefe zufolge, den Liebig 1838 an die französische Akademie richtet (Comptes rendus VI, 823; Ann. der Chemie u. Pharm. XLIV, 57) scheint es, als ob Dumas' Verdienst bei dieser Untersuchung sehr unbedeutend gewesen sei.

Sauerstoffsäuren aufzuheben. Diese „Hypothese“ ist ein Zurückgreifen auf die Davy-Dulong'schen Ideen [16]).

Ein ähnlicher Versuch, freilich weit weniger durchgeführt, war vorher von Clark gemacht worden. Derselbe soll nach Griffin [17]) schon in seinen Vorlesungen 1826 derartige Ideen ausgesprochen haben. Wie er 1836 an Mitscherlich geschrieben [18]), findet er in dem Isomorphismus von schwefelsaurem Natron und übermangansaurem Baryt einen Grund für diese Ansicht. Man gab damals diesen Verbindungen die Formeln:

$$NaO\,SO_3 \text{ und } BaO\,Mn_2O_7,$$

wonach sie eine ungleiche Anzahl von Atomen enthielten. Clark schlägt vor, das Atomgewicht des Natriums zu verdoppeln (dasselbe also vier Mal so gross anzunehmen wie heute geschieht, ihm die Zahl beizulegen, welche Berzelius 1819 angenommen hatte [19]). Da er ferner die Säuren als Wasserstoffverbindungen betrachtet, aus denen die Salze durch Ersetzung des Wasserstoffs durch Metalle entstehen, so ist für ihn Schwefelsäure H_2SO_4, Mangansäure $HMnO_4$; also das schwefelsaure Natron: NaS_2O_8, der übermangansaure Baryt $BaMn_2O_8$, wodurch die Gleichheit der Atomzahl in beiden Verbindungen erreicht wird.

Ganz andere Gründe, an Gehalt und Zahl weit überlegen, führen Liebig dahin, die Davy-Dulong'sche Hypothese wieder aufzugreifen. Graham hatte nachgewiesen, dass die Pyro- und Metaphosphorsäure in wässeriger Lösung bestehen können, ohne sofort in gewöhnliche (dreibasische) Phosphorsäure überzugehen. Liebig fragt daher, ob sich diese drei Säuren wirklich durch je 1 Atom Wasser von einander unterscheiden, ob es die Aufnahme oder Abgabe von Wasser sei, welches die Aenderungen in der Basicität der Phosphorsäure bewirke. Er glaubt nicht, dass man zwingende Gründe für die Annahme dieser Hypothese finden könne, und so wäre denn auch die entgegengesetzte Voraussetzung, nach der die Salze durch Vertretung

16) Vergl. S. 86. — 17) Griffin, The Radical Theory in Chemistry, London 1858. — 18) Ann. der Chemie und Pharm. XXVII, 160. — 19) Vergl. S. 99.

des Wasserstoffs der Säure (Hydrate) durch Metalle entstehen, nicht unbedingt zu verwerfen. Diese Idee als richtig vorausgesetzt, würden die Säuren kein fertig gebildetes Wasser enthalten, würden sie nicht mehr betrachtet werden können, als aus Anhydrid und Wasser bestehend, ebenso wenig wie die Salze Verbindungen darstellten aus Säure (Anhydrid) und Basis.

Eine wesentliche Stütze der letzteren Hypothese, nach welcher in den Salzen Metalle als solche anzunehmen wären, findet Liebig in dem Verhalten des Brechweinsteins gegen höhere Temperatur. Nach der Analyse kommt der bei 100° getrockneten Verbindung die Formel $C_8 H_8 K Sb_2 O_{14}$ zu, und man nahm darin 1 Atom wasserfreie Weinsäure, 1 Atom Kali und 1 Atom Antimonoxyd an, so dass man schrieb $C_8 H_8 O_{10} + KO + Sb_2 O_3$ (vorausgesetzt, dass man die Formel der Weinsäure verdoppelte). Nach Liebig verliert dieselbe beim Erhitzen auf 300° noch 2 Atome Wasser, eine Eigenschaft, die sie mit keinem anderen Salze dieser Säure theilt. Die Annahme von Wasser in der bisher wasserfrei betrachteten Säure scheint Liebig wegen der Consequenzen, welche sie nach sich zog, verwerflich, und so glaubt er, „dass nichts übrig bleibt, als die Wasserbildung einer Reduction des Antimonoxyds zuzuschreiben. Dadurch würde denn die wirkliche Existenz einer Basis im metallischen Zustand mit einer Sauerstoffsäure verbunden, wenn auch nur für gewisse Verbindungen nicht mehr als eine blosse Vermuthung zu betrachten sein[20])".

Bei einer anderen Gelegenheit, wo Liebig diese Verhältnisse bespricht, schreibt er die Formel der Weinsäure $C_8 H_4 O_{12} \cdot H_8$ und des bis 300° erhitzten Brechweinsteins $C_8 H_4 O_{12} \left\{ \begin{matrix} K \\ Sb_2 \end{matrix} \right.$, wobei ich nicht versäumen will, darauf aufmerksam zu machen, dass hier die Vertretung von 3 Atomen Wasserstoff durch 1 Atom Antimon angenommen wird[21]).

Liebig gibt zu, dass es schwer begreifbar sei, wie durch die Schwefelsäure das Kali reducirt werde, was man annehmen

[20]) Liebig, Ann. der Chemie und Pharm. XXVI, 159. — [21]) Die betreffende Abhandlung ist von Dumas und Liebig, Comptes rendus V, 863.

muss, falls man das schwefelsaure Kali als Kaliumverbindung auffassen will, er zeigt aber einen Fall, wo eine solche Hypothese unerlässlich zur Erklärung der Thatsachen ist. Die Zersetzung des schwefelblausauren Silbers durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von Schwefelsilber und freier Säure wäre allen Anschauungen über Verwandtschaft zuwider, wenn dem Salz die Zusammensetzung $Ag\,S + Cy_2\,S$ entspräche, während nach der Formel $Ag\,.\,Cy_2\,S_2$ die Reaction eine normale wird. Ferner gibt die im ersten Momente so wenig befriedigende Hypothese von der Reduction der Oxyde durch Säuren auch Rechenschaft von dem Verhalten mancher Säuren, welche dem Silberoxyd gegenüber eine höhere Sättigungscapacität zeigen, als dem mit stärker basischen Eigenschaften begabten Natron gegenüber.

Schliesslich macht Liebig darauf aufmerksam, dass durch die Annahme der Dulong'schen Hypothese eine Vereinigung der Wasserstoff- und Sauerstoffsäuren erzielt werde, wozu man durch ihre gleichartigen Reactionen fast gezwungen sei. So gibt Kalk immer dieselbe Wassermenge ab, ob er mit Schwefelsäure oder mit Salzsäure neutralisirt wird. Die damals angenommene Erklärungsart, wonach das eine Mal das Wasser in der Säure fertig gebildet gewesen, das andere Mal erst erzeugt wird, trägt nach Liebig der vorhandenen Analogie keine Rechnung. Er sucht die Schranke niederzureissen, und seine Worte sind bedeutungsvoll genug, hier einen Platz zu verdienen [22]).

„Um eine und dieselbe Erscheinung zu erklären, bedienen wir uns zweierlei Formen; wir sind gezwungen, dem Wasser die mannigfaltigsten Eigenschaften zuzuschreiben; wir haben basisches Wasser, Halhydratwasser, Krystallwasser; wir sehen es Verbindungen eingehen, wo es aufhört, eine von diesen drei Formen anzunehmen, und dies Alles aus keinem anderen Grunde, als weil wir eine Schranke zwischen Haloidsalzen und Sauerstoffsalzen gezogen haben, eine Schranke, die wir in den Verbin-

22) Ann. der Chemie und Pharm. XXVI, 179.

dungen selbst nicht bemerken, sie haben in allen ihren Beziehungen einerlei Eigenschaften."

So kommt denn Liebig auf Davy's Ideen zurück, indem er seine Ansichten in folgender Weise darlegt[23]):

„Säuren sind gewisse Wasserstoffverbindungen, in denen der Wasserstoff vertreten werden kann durch Metalle.

„Neutrale Salze sind diejenigen Verbindungen derselben Classe, worin der Wasserstoff vertreten ist durch das Aequivalent eines Metalles. Diejenigen Körper, die wir gegenwärtig wasserfreie Säuren nennen, erhalten ihre Eigenschaft, mit Metalloxyden Salze zu bilden, meistens erst beim Hinzubringen von Wasser, oder es sind Verbindungen, welche in höheren Temperaturen die Oxyde zerlegen.

„Beim Zusammenbringen einer Säure mit einem Metalloxyd wird der Wasserstoff in den meisten Fällen abgeschieden in der Form von Wasser. Für die Constitution der neuen Verbindung ist es völlig gleichgültig, auf welche Weise man sich das Auftreten dieses Wassers denkt, in vielen Fällen wird es durch die Reduction des Oxyds gebildet, in anderen mag es auf Kosten der Elemente der Säure entstehen, wir wissen es nicht.

„Wir wissen nur, dass ohne Wasser bei gewöhnlicher Temperatur kein Salz gebildet werden kann, und dass die Constitution der Salze analog ist den Wasserstoffverbindungen, welche wir Säuren nennen. Das Princip der Theorie von Davy, welches bei der Beurtheilung derselben vorzugsweise im Auge behalten werden muss, ist also, dass er die Sättigungscapacität einer Säure abhängig macht von ihrem Wasserstoffgehalt oder von einer Portion ihres Wasserstoffs, so dass, wenn man die übrigen Elemente der Säure zusammengenommen das Radical derselben nennen will, die Zusammensetzung des Radicals nicht den entferntesten Einfluss auf diese Fähigkeit besitzt."

Im Wesentlichen sind diese Sätze noch heute als richtig erkannt; sie bilden zusammengenommen mit dem, was ich oben über die mehrbasischen Säuren angeführt habe, die Grundlage

23) Ann. der Chemie und Pharm. XXVI, 181.

unserer Ansichten über Säuren. Freilich sind durch Gerhardt und Laurent die Merkmale, durch welche sich die mehrbasischen Säuren von den einbasischen unterscheiden, bedeutend vermehrt worden, so dass auch die Begriffe und Definitionen eine viel festere und entscheidendere Form angenommen haben. Noch später hat man Basicität und Atomicität einer Säure trennen lernen und hat Regeln aufgestellt, wodurch auch diese gezählt werden können. Diese Entwicklungen fallen jedoch in eine Zeit, welche von der jetzt betrachteten zu weit entfernt liegt, als dass wir dieselben hier unmittelbar anreihen dürften.

Dass Berzelius Liebig's Ansichten nicht theilen konnte, wird Ihnen begreiflich erscheinen. Sie anerkennen, hiess die Basis seiner Theorien, den Dualismus, verlassen. Freilich war die neue Anschauungsweise keine rein unitare; die Säuren sollten aus Radical und Wasserstoff, die Salze aus Radical und Metall bestehen, es war also noch eine Zweitheilung vorhanden, doch in einem Sinne, wie ihn Berzelius nicht zugeben konnte. Namentlich musste diesem die Art der Salzbildung, wie sie Liebig sich dachte, widerstrebend sein. Es waren nicht mehr zwei Verbindungen erster Ordnung, ein elektropositiver und ein negativer Bestandtheil, die sich vereinigten; die Salzbildung sollte in einer Vertretung des Wasserstoffs bestehen. Wie war dies mit der elektrochemischen Theorie, wonach Verbindungen nur durch Aneinanderlagerung von Atomen erzeugt werden sollten, zu vereinigen? Wir sehen denn auch Berzelius gegen die Theorie der Wasserstoffsäuren, wenn ich Dulong's Ideen durch dieses Wort bezeichnen darf, protestiren[24]); doch waren seine Gründe nicht hinreichend, um die grössere Zahl der Chemiker von der Annahme dieser Theorien zurückzuhalten, weshalb ich nicht näher darauf eingehen will und mich von Neuem den Thatsachen zuwende, welche eine unitare Betrachtungsweise herbeiführen sollten: ich meine die Erscheinungen der Substitution, der Ersetzbarkeit des Wasserstoffs durch elektronegative Elemente.

[24]) Jahresbericht von Berzelius, 18. Jahrgang 1838, XVIII, 264; Ann. der Chemie und Pharm. XXXI, 1.

Neben Dumas und Laurent waren besonders Regnault und Malagutti mit derartigen Untersuchungen beschäftigt. Die von diesen erhaltenen Resultate, die Theorien Laurent's und auch Liebig's Ansichten über Säuren waren auf Dumas nicht ohne Einfluss geblieben. Eine äusserst interessante Entdeckung, welche er im Jahre 1839 macht, veranlasst ihn, seine jetzigen Ansichten über die Substitution darzulegen, die früher aufgestellten Sätze wenigstens theilweise zurückzunehmen und neue von weit grösserer Bedeutung an ihre Stelle zu setzen. Aus den empirischen Regeln der Substitution entsteht so die Typentheorie.

Dumas hatte durch Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht auf Essigsäure einen krystallisirten Körper erhalten, dessen Zusammensetzung durch $C_4 Cl_6 H_2 O_4$[25]) ausgedrückt und daher als Essigsäure $C_4 H_8 O_4$ betrachtet werden konnte, in welcher 6 Atome oder Volume Wasserstoff durch 6 Atome Chlor vertreten waren[26]). Das Interessante und Wichtige der Reaction lag in den Eigenschaften der erhaltenen Verbindung, welche Dumas Chloressigsäure nannte. Dieselbe war nämlich eine Säure von derselben Sättigungscapacität wie die Essigsäure, so dass Dumas behaupten konnte, dass durch den Eintritt von Chlor an die Stelle von Wasserstoff der Hauptcharakter der Verbindung nicht verändert werde oder, wie er sich ausdrückt, „dass es in der organischen Chemie gewisse Typen gibt, welche bestehen bleiben, selbst wenn man an die Stelle des Wasserstoffs, den sie enthalten, ein gleiches Volumen von Chlor, Brom oder Jod bringt.“

Sie sehen also, dass Dumas durch die Entdeckung der Chloressigsäure auf denselben Standpunkt geführt wird, den Laurent schon früher eingenommen, Dumas aber Anfangs, als über die Grenzen des Thatsächlichen hinausgehend, von sich gewiesen hatte[27]). Uebrigens thut man Dumas Unrecht, wenn man seine Typentheorie nur als Anwendung oder vielleicht

[25]) In den französischen Abhandlungen behält Dumas das Atomgewicht C = 6 bei. — [26]) Ann. der Chemie und Pharm. XXXII, 101. — [27]) Comptes rendus VI, 689. Damals nennt Dumas Laurent's Theorie eine Ausdehnung seiner Ideen, die ihn Nichts angehe.

Ausdehnung Laurent'scher Ideen hinstellt. Laurent war ein genialer speculativer Kopf, der sich aber nicht scheute, Hypothesen zu machen, für die ein wissenschaftlicher Beweis noch nicht vollständig zu führen war, und dieses, meine ich, sei auch auf seine Ansichten über Substitution anzuwenden. Dass dies wenigstens der Eindruck war, welchen Zeitgenossen empfunden haben, geht aus Liebig's Kritik der Laurent'schen Theorien hervor[28]). Es fehlten noch die Thatsachen, welche in bestimmter und entscheidender Weise die Analogie zwischen Anfangs- und Endproduct nachwiesen; durch Ideen allein kann unsere Wissenschaft nicht fortschreiten, nur da, wo der Gedanke, durch den Versuch hervorgerufen, gewissermassen durch ihn bedingt wird, ist eine Weiterentwicklung vorhanden. Nicht nur Dumas' Stellung und Name verschafften jetzt Theorien Anklang, die man ein Jahr vorher kaum berücksichtigt hatte, einen solchen Autoritätsglauben besassen selbst die Chemiker jener Zeit nicht; zwischen der Kern- und der Typentheorie lag die Entdeckung der Chloressigsäure, und wenn sich auch mit „Worten ein System bereiten lässt", so legt man doch glücklicherweise in der Chemie grösseren Werth auf einen entscheidenden Versuch als auf Beweise durch philosophische Deductionen.

Zwischen der Essigsäure und Chloressigsäure war eine Analogie nicht zu verkennen, und namentlich nachdem von Berzelius, der seine Gründe hatte, eine Aehnlichkeit Beider nicht zuzugestehen, ihre Unterschiede hervorgehoben und mit einer gewissen Ironie nach den verwandtschaftlichen Beziehungen gefragt worden[29]), zeigt Dumas die Reactionen, welche sie unter dem Einfluss von Kali erleiden, und weist auf die Gleichartigkeit derselben hin[30]).

Man hat $C_4H_2Cl_6O_4 = C_2O_4 + C_2H_2Cl_6$

$C_4H_2H_6O_4 = C_2O_4 + C_2H_2H_6$[31]).

[28]) Ann. der Chemie u. Pharm. XXV, 1. — [29]) Berzelius, Jahresbericht XIX, 367 etc. — [30]) Ann. der Chemie u. Pharm. XXXIII, 179. — [31]) Die letztere Reaction soll schon früher von Persoz (Introduction à l'Etude de la Chimie moléculaire) gefunden worden sein, wie dieses von Pelouze und Millon (Ann. der Chemie u. Pharm. XXXIII, 182) hervorgehoben wurde.

Neben kohlensaurem Kali entsteht also in dem einen Falle Sumpfgas, im anderen Chloroform, zwei Körper, die untereinander wieder dieselbe Zusammensetzungsdifferenz zeigen, wie die beiden Essigsäuren, und von denen der letztere, wie Dumas noch besonders nachweist[32]), aus dem anderen durch Einwirkung von Chlor entstehen kann.

Durch die Entdeckung der Trichloressigsäure war die Grundlage gegeben, auf welche Dumas seine Typentheorie stellt[33]). Nach ihm gehören nämlich alle Körper, welche dieselbe Zahl von Aequivalenten in derselben Weise verbunden enthalten und ähnliche Haupteigenschaften besitzen, in denselben chemischen Typus. Dieses sind meistens Verbindungen, die aus einander durch sehr einfache Reactionen entstehen können, wie Essigsäure und Chloressigsäure; Chloroform, Bromoform und Jodoform; Aethylen und die daraus durch Einwirkung von Chlor entstehenden Producte.

Dumas glaubt in dem Begriff des chemischen Typus eine Basis zu einer neuen Classification, welche sich den jüngst beobachteten Thatsachen anschliesst, gefunden zu haben; bedient sich aber gleichzeitig des molekularen Typus, welchen Regnault eingeführt hatte[34]), und den Dumas auch mechanischen Typus nennt. Dahin gehören z. B. folgende Verbindungen:

Sumpfgas	$C_2 H_2 H_6$
Methyläther . . .	$C_2 O \cdot H_6$
Ameisensäure . . .	$C_2 H_2 O_3$
Chloroform . . .	$C_2 H_2 Cl_6$
Chlormethyl . . .	$C_2 Cl_2 H_6$
Chlorkohlenstoff . .	$C_2 Cl_2 Cl_6$

Diese Körper, die man sich durch Substitution aus einander entstehend denken kann, werden in eine natürliche Familie gerechnet. Der letzteren Idee liegt ein viel allgemeinerer Gesichtspunkt zu Grunde, als der, welcher Dumas zur Aufstellung der chemischen Typen bewogen hat; die Körper der

32) Ann. der Chem. und Pharm. XXXIII, 187 u. 275. — 33) Ibid. XXXIII, 259, XXXV, 129 u. 281, XLIV, 66. — 34) Ibid. XXXIV, 45.

letzteren Reihe bilden nur eine Unterabtheilung derer, welche demselben mechanischen Typus zugezählt werden müssen. Dies sieht auch Dumas sehr wohl ein, denn er sagt[35]: „Jedesmal wenn ein Körper sich verändert, ohne aus seinem molekularen Typus herauszutreten, verändert er sich nach dem Substitutionsgesetz. Jedesmal wenn ein Körper bei seiner Modification in einen anderen molekularen Typus übergeht, wird bei der Reaction das Substitutionsgesetz nicht mehr eingehalten.“ Deshalb kann man behaupten, dass, der Idee nach, mechanischer Typus und Kern auf dasselbe hinauskommen; beide umfassen die Körper, welche durch äquivalente Substitution aus einander entstehen, oder doch aus einander entstehend gedacht werden können.

Wie Sie bemerkt haben, ist Dumas jetzt zur Einsicht gelangt, dass sein Substitutionsgesetz nicht auf alle Reactionen anwendbar ist, dass eben nicht immer für den abgegebenen Wasserstoff ein Aequivalent eines anderen Elementes aufgenommen wird. Er muss dies um so mehr zugeben, als er jetzt kein fertig gebildetes Wasser mehr in den organischen Verbindungen (wie z. B. im Alkohol) annimmt[36], wodurch also seine dritte Regel ihre Gültigkeit verliert[37]. Er muss daher, und thut es auch ausdrücklich, anerkennen, dass „das Phänomen der Substitution kein allgemeines ist“; er findet sogar darin „eines seiner wesentlichsten Charaktere“[38].

Wenn er in dieser Weise die Anwendbarkeit des Substitutionsgesetzes beschränkt, so wird seine Gültigkeit nach einer anderen Seite hin erhöht. Nicht nur der Wasserstoff einer organischen Substanz kann nach Dumas vertreten werden, sondern alle darin enthaltenen Elemente, Sauerstoff, Stickstoff, selbst mit dem Kohlenstoff kann man wahre Substitutionen vornehmen[39], und es können diese nicht nur durch andere Elemente, sondern auch durch zusammengesetzte Gruppen, wie Cyan, Kohlenoxyd, schweflige Säure, Stickoxyd, salpetrige Säure, Amid etc., ersetzt

[35]) Ann. der Chemie und Pharm. XXXIII, 279. — [36]) Ibid. XXXIII, 261. — [37]) Vergl. S. 159. — [38]) Ann. der Chemie und Pharm. XXXIII, 264. — [39]) Ibid. XXXIII, 269.

werden. Die Annahme von der Vertretbarkeit des Kohlenstoffs, die damals als unsinnige Hypothese den lebhaftesten Widerspruch erfuhr und sogar in Deutschland lächerlich gemacht wurde[40]), war eine Folge von Walter's Versuchen[41]), welcher durch Behandlung der Kamphersäure mit Schwefelsäureanhydrid unter Kohlenoxydentwicklung die Sulfokamphersäure erhalten hatte, welche Dumas als Kamphersäure betrachtete, in der 1 Atom Kohlenstoff durch die Gruppe SO_2 vertreten ist.

Fasst man den Begriff des molekularen Typus in seiner weitesten Form auf, so kann man behaupten, dass jene Idee Dumas' von der Ersetzung des Kohlenstoffs durch spätere Versuche vollständig gerechtfertigt wurde. Schon Wöhler hat auf eine Vertretung des Kohlenstoffs durch Silicium hingewiesen[42]), und Friedel und Crafts haben durch Reactionen, denen ganz analog, welche zur Umwandlung eines Kohlenwasserstoffs in den zugehörigen Alkohol benutzt werden, das Siliciumäthyl in den Silicononylalkohol übergeführt, welchen sie, wie auch der Name andeutet, als Nonylalkohol auffassen, in welchem 1 Atom Kohlenstoff durch 1 Atom Silicium vertreten ist[43]). In neuester Zeit wurde die Kenntniss solcher Siliciumverbindungen, welche gewissen Kohlenstoffverbindungen analog betrachtet werden können, bedeutend vermehrt[44]).

Ich will hier noch bemerken, dass die Ansicht Dumas' von der Vertretung des Kohlenstoffs im Widerspruch mit Laurent's Kerntheorie war und eine Classification der organischen Körper nach der Anzahl ihrer Kohlenstoffatome erschwerte. Beider Ideen nähern sich einander was den Begriff des Radicals, weniger was die Zusammensetzung desselben betrifft. Auch Dumas hebt jetzt ausdrücklich hervor, dass das Radical keine unveränderliche Gruppe sei, sondern dass in demselben, ebenso wie in allen Verbindungen, Atome durch andere ersetzbar seien.

40) Annalen der Chemie u. Pharm. XXXIII, 308. — 41) Ibid. XXXVI, 59. — 42) Ibid. CXVII, 268. — 43) Comptes rendus LXI, 792, auch Ann. der Chemie u. Pharm. CXXXVIII, 19. — 44) Friedel u. Ladenburg, Ann. der Chemie u. Pharm. CXLIII, 118, CXLV, 174 u. 179, CXLVII, 355 u. Comptes rendus LXVI, 816.

Uebrigens hatte Gerhardt schon zwei Jahre früher ähnliche Ansichten ausgesprochen, und wir werden daher diesen Punkt noch in einer anderen Vorlesung ausführlich zu erwähnen haben.

Die nächste, vielleicht die wichtigste Consequenz der Typentheorie war, dass sie eine unitare Betrachtungsweise verlangte. Die Verbindung war nicht mehr als ein aus zwei Theilen Bestehendes aufzufassen, sondern sie bildete ein einheitliches Ganze, welches dadurch verändert wurde, dass an die Stelle eines Atoms ein anderes treten konnte. Dumas vergleicht sie einem Planetensystem; die einzelnen Weltkörper sind hier Atome und statt durch Gravitation sind sie durch Affinität zusammengehalten. Dabei können Atome durch andere ersetzt werden; so lange die Zahl der Aequivalente und die gegenseitige Stellung der Atome erhalten bleibt, ändert sich das System nicht.

Nach der Typentheorie waren die Eigenschaften einer Verbindung weit mehr durch die Lagerung der Atome, als durch deren Natur bedingt, und dieser Satz, den als durch die Erfahrung bestätigt, Dumas jetzt vertheidigt, führt ihn zu einem Angriff auf die elektrochemische Theorie. Hören wir ihn selbst[45]:

„Eine der unmittelbarsten Folgerungen der elektrochemischen Theorie ist die Nothwendigkeit, alle chemischen Verbindungen als binäre Körper zu betrachten. Immer muss man, in jeder von ihnen, die beiden Bestandtheile wiederfinden, welche man als positive und negative unterscheidet. Keine Ansicht war geeigneter, die Fortschritte der organischen Chemie aufzuhalten.“ Und an einer anderen Stelle[46]: „Ueberall, wo die Substitutions- und Typentheorie gleichartige Moleküle annimmt, worin einige Elemente durch andere ersetzt werden können, ohne dass das Gebäude dadurch in seiner Form oder in seinem äusseren Verhalten modificirt ist, spaltet die elektrochemische Theorie diese nämlichen Moleküle einzig und allein, darf man sagen, um darin zwei sich gegenüberstehende Gruppen zu finden, welche sie sich dann kraft ihrer wechselseitigen elektrischen Thätigkeit mit einander verbunden denkt.“

[45]) Ann. der Chemie und Pharm. XXXIII, 291. — [46]) Ibid. XXXIII, 294.

Dumas leugnet nicht den Einfluss von elektrischen Kräften auf chemische Reactionen, es könnten sogar nach ihm chemische und elektrische Kräfte identisch sein; was er angreift, ist die elektrochemische Theorie von Berzelius, nach welcher der Wasserstoff stets positiv, das Chlor stets negativ sein soll. Bei der Entstehung oder Zersetzung von Verbindungen glaubt er die Wirksamkeit elektrischer Kräfte zu erkennen, aber er erklärt für falsch, mit den Substitutionserscheinungen unvereinbar, daraus auf die elektrischen Eigenschaften der im Gleichgewicht befindlichen Atome den Schluss zu ziehen, dass der elektrische Zustand der Atome unveränderlich sei.

Der verhängnissvolle Augenblick war jetzt gekommen; es handelte sich darum den Dualismus und die elektrochemische Theorie, welche damit in bester Uebereinstimmung war und seit zwanzig Jahren fast unangefochten geherrscht hatte, den gegen sie ausgesprochenen Ansichten gegenüber zu vertheidigen. Mittel und Wege mussten ersonnen werden, wie man die neu entdeckten Thatsachen, die Substitutionserscheinungen, mit den elektrochemischen Ideen in Uebereinstimmung bringen konnte.

Berzelius hatte, noch ehe das Gewitter wirklich losbrach, die ihm drohende Wolke heraufziehen sehen und seine Vorkehrungen getroffen. Schon als Laurent in seinen ersten Abhandlungen annahm, dass der Wasserstoff des Kerns, des Stammradicals, durch Chlor ersetzt werden könne, hatte Berzelius, ganz richtig die Gefahr erkennend, welche derartige Ansichten für seine Theorien haben könnten, die Behauptungen Laurent's energisch zurückgewiesen [47]). Der Eintritt elektronegativer Elemente in Radicale wird als eine unhaltbare Hypothese hingestellt, selbst die sauerstoffhaltigen Radicale, die er vor wenigen Jahren noch mit so grosser Freude begrüsst hatte, werden verworfen. Nach Berzelius ist diese Annahme „von derselben Art wie die, welche die schweflige Säure als das Radical der Schwefelsäure, das Manganperoxyd als das Radical der Mangan-

[47]) Berzelius' Jahresbericht, XVIII, 358.

säure ansehen wollte. Ein Oxyd kann kein Radical sein. Es liegt im Begriff dieses Wortes, dass dasselbe den Körper bedeutet, welcher in dem Oxyd mit Sauerstoff verbunden ist."

Berzelius kennt jetzt nur noch Radicale, welche Kohlenstoff und Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff oder Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff enthalten. „Der Schwefel kann ebensowenig wie der Sauerstoff zur Zusammensetzung eines Radicals gehören." Dabei müssen „die ternären Radicale als Verbindungen von einem binären Körper mit einem einfachen oder als Verbindung von zwei binären betrachtet werden" [48]).

Den von Liebig und Wöhler entdeckten Verbindungen wird jetzt das Radical $C_{14}H_{10}$ zu Grunde gelegt und dies durch die Analogie gerechtfertigt, welche Benzoësäure, Benzoyl und der Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{10}$ mit Mangansäure, Manganperoxyd und Mangan zeigen.

Man hat

$C_{14}H_{10}O_3$	Benzoësäure	MnO_3	Mangansäure
$C_{14}H_{10}O_2$	Benzoyl	MnO_2	Manganperoxyd
$C_{14}H_{10}$		Mn	Mangan [49]).

Das Benzoylchlorid fasst Berzelius dem Chromoxychlorid ähnlich auf, indem er für dieses die Formel von H. Rose adoptirt [50]). Er schreibt:

$2\,CrO_3 + CrCl_6$ Chromoxychlorid

$2\,C_{14}H_{10}O_3 + C_{14}H_{10}Cl_6$ Benzoylchlorid.

Ganz analog damit wird auch die Formel des Chlorkohlenoxyds, das Dumas als Kohlensäure betrachtete, worin 1 Atom Sauerstoff durch 2 Atome Chlor vertreten sind [51]).

Berzelius schreibt $CO_2 + CCl_4$ Phosgengas.

Diese Formeln erhalten in Berzelius' Augen dadurch Berechtigung, dass er jetzt mehr als je den Dualismus herauskehrt: „Da die Kräfte, welche chemische Verbindungen hervor-

48) Ann. der Chemie und Pharm. XXXI, 13. — 49) Vergl. auch Lehrbuch der Chemie 3. Aufl. VI, 205. — 50) Poggendorf, Ann. Phys. Chem. XXVII, 573. — 51) Dumas, Handbuch der Chemie, übersetzt von Engelhardt, I, 589.

bringen, nicht zwischen mehr als zwei Körpern von entgegengesetzter elektrochemischer Tendenz wirken, so müssen sich alle Verbindungen in zwei Bestandtheile zerlegen lassen, von denen der eine elektropositiv, der andere elektronegativ ist"[52]).

In Folge dieser Ansichten zerfallen alle Körper, welche neben Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff, Chlor, Brom oder Schwefel enthalten, in mehrere Theile, welche manchmal ganz willkührlich gewählt zu sein scheinen; auch wird, um die Theilung in binäre Radicale durchführen zu können, häufig das Atomgewicht verdoppelt oder verdreifacht, wodurch dann höchst verwickelte Formeln entstehen, von denen ich nur wenige anführen kann:

Malagutti's Chloräther:

$$C_4 H_6 O_3 + 2\, C_4 H_6 Cl_6$$ [53])

Malagutti's geschwefelter Chloräther:

$$C_4 H_6 O_3 + 2\, C_4 H_6 Cl_6 + (C_4 H_6 O_3 + 2\, C_4 H_6 S_3) \text{ etc.}$$ [54]).

Sehr wichtig, wie wir dies in der Folge noch erkennen werden, ist seine Auffassung der Chloressigsäure; er betrachtet sie als eine Verbindung von Oxalsäure mit Kohlenchlorid:

$$C_2 Cl_6 + C_2 O_3,$$

während die Essigsäure das Trioxyd des Radicals Acetyl $C_4 H_6$ oder $C_4 H_3$ bleibt. Auch 1840 bestreitet er noch die Aehnlichkeit der Constitution beider Verbindungen und lässt sich darin nicht durch ihr gleichartiges Verhalten gegen Kalihydrat wankend machen[55]).

Eine solche Ansicht war übrigens nicht lange haltbar gegenüber der stets wachsenden Zahl von Substitutionsproducten, von denen sehr viele nicht verkennbare Analogien mit den Muttersubstanzen zeigten. Als aber Melsens 1842 die Zurückführung der Chloressigsäure in Essigsäure durch Behandlung mit Kaliumamalgam gelang[56]), nachdem so nachgewiesen

[52]) Ann. der Chemie und Pharm. XXXI, 12. — [53]) Berzelius' Jahresbericht, XIX, 375; auch hier schreibt Berzelius noch statt H_2 H̶. — [54]) Ann. der Chemie u. Pharm. XXXI, 113; XXXII, 72. — [55]) Ibid. XXXVI, 233. — [56]) Annales de Chimie et de Physique (3) X, 233.

war, dass auch das Chlor wieder durch Wasserstoff vertreten werden kann, und dass auf diese Weise der ursprüngliche Körper regenerirt wird, so wurde auch Berzelius zu einem Zugeständniss gezwungen. Er sagt[57]: „Wenn wir uns die Zersetzung der Essigsäure durch Chlor zu Chlorkohlenoxalsäure (Chloressigsäure) ins Gedächtniss zurückrufen, so bietet sich eine andere Ansicht über die Zusammensetzung der Acetylsäure als möglich dar, nach welcher sie nämlich eine gepaarte[58] Oxalsäure wäre, deren Paarling C_2H_3 ist, wie der Paarling in der Chlorkohlenoxalsäure C_2Cl_3 ist; demzufolge würde die Einwirkung des Chlors auf die Acetylsäure in der Verwandlung des Paarlings C_2H_3 in C_2Cl_3 bestehen".

Vielleicht hat Berzelius nicht bemerkt, dass er hierdurch den Hauptsatz der Substitutionstheorie, welche er wenige Jahre vorher noch leidenschaftlich bekämpfte, zugegeben hat. Das Chlor konnte den Wasserstoff „des Paarlings" ersetzen, und es wurde dadurch die Constitution der Verbindung nicht wesentlich geändert. Berzelius schrieb jetzt:

$C_2O_3 + C_2Cl_3$ Chloressigsäure

$C_2O_3 + C_2H_3$ Essigsäure.

War hierdurch nicht auch ein wesentlicher Grundsatz der elektrochemischen Theorie verletzt? Ja, wie ich glaube. Es musste jetzt angenommen werden, dass „im Paarling" Kräfte vorhanden sind, verschieden von den elektrischen, oder dass in der Verbindung die elektrischen Eigenschaften der Elemente verändert sind, was beides gleich sehr den früheren Ideen von Berzelius widersprach.

So hatte denn die Substitutionstheorie den Sieg davon getragen. Berzelius hat freilich niemals seine Niederlage zugestanden, doch hat er thatsächlich nachgegeben. Die elektrochemische Theorie wurde jetzt verlassen. Im Sterben hatte sie noch die Paarlinge erzeugt; waren diese lebensfähig? Anfangs

57) Lehrbuch der Chemie 5. Aufl. Bd. I. 460 u. 709. — 58) Berzelius bedient sich hier eines Wortes, das durch Gerhardt in die Wissenschaft eingeführt worden war.

schien es nicht so; man hielt sie für eine müssige Erfindung eines ermüdeten Geistes. Ich will dies theilweise zugeben; ein Fünkchen Leben hatten sie aber, sie wären sonst nicht der Entwicklung fähig gewesen, es wäre selbst einem Manne, wie Kolbe, nicht möglich geworden, sie zu dem zu erheben, was sie wurden.

Davon in einer späteren Vorlesung.

Zehnte Vorlesung.

Einfluss der Gmelin'schen Schule. — Theorie der Reste. — Gepaarte Verbindungen. — Gerhardt's Bestimmung von Aequivalenten. — Trennung von Atom, Molekül und Aequivalent durch Laurent. — Neue Kriterien für mehrbasische Säuren. — Das Molekül der Elemente ist zusammengesetzt.

Die Schlacht war geschlagen, der Sieg entschieden. Es hatte sich gezeigt, dass man, von den Zersetzungen ausgehend, welche die Körper unter dem Einfluss des galvanischen Stromes erleiden, nicht im Stande ist, die mannigfaltigen Reactionen der organischen Chemie, namentlich die Substitutionserscheinungen, zu erklären. Die Fundamente waren durch die Vertretbarkeit des positiven Wasserstoffs durch das negative Chlor erschüttert worden, und das Gebäude, die elektrochemische Theorie, stürzte zusammen. Die organische Chemie hatte nachgewiesen, dass die Gesetze, welche man, ohne jene zu berücksichtigen, aufgestellt hatte, nicht mit ihren Erfahrungen übereinstimmten; es fragte sich aber jetzt, ob sie auch Positives leisten könne; ob es möglich sei, von den Thatsachen ausgehend, welche sie hervorgebracht hatte und noch hervorbringen würde, neue Gesichtspunkte abzuleiten, welche als Grundlage eines chemischen Systems dienen konnten.

In der anorganischen Chemie hielt man die elektrochemische Betrachtungsweise und den Dualismus aufrecht. Zu diesem Zwecke wurde eine scharfe Trennung derselben von den organischen Verbindungen nöthig, um eine Lehre dort benutzen zu können, welche sich hier als unbrauchbar erwiesen

hatte. Wollte man diese vollständig verdrängen, wollte die organische Chemie die Früchte ihres Sieges geniessen, so musste sie dem Gegner bestimmte Gesichtspunkte bieten, auf die hin er sich neu constituiren konnte. Das vermochte sie zunächst nicht; man hatte bis jetzt mehr dahin getrachtet, das Alte umzustossen, als Neues zu bauen. Freilich war vielfach versucht worden, die organischen Verbindungen in einheitlichem Sinne aufzufassen; die Radical-, Kern- und die Typentheorie waren entstanden, und alle hatten ihre Vertreter, aber gerade die Mannigfaltigkeit der Ansichten bewies ihre Unzulänglichkeit. Wir finden ein buntes Durcheinander, die Anhänger der verschiedenen Systeme lagen im fortwährenden Kampfe, und nicht immer blieb der anständige Ton gewahrt.

Es ist daher schwer zu sagen, welche Ideen in dem Anfang der vierziger Jahre die herrschenden waren; selbst die Meinungen über die Grundlagen jeder Constitutionsbetrachtung gingen weit auseinander. Die Gmelin'sche Schule hatte an Anhang bedeutend gewonnen, und ihr erschien die atomistische Theorie zu hypothetisch. Wir dürfen uns nicht wundern, wenn wir jetzt die Chemiker sich mehr und mehr dieser Richtung zuwenden sehen, wenn sogar das Wort „Atomgewicht" allmählich durch „Aequivalent" verdrängt und dieses dann wie bei Wollaston im Sinne von Verbindungsgewicht gebraucht wird [1]). Seit dem Sturze des Berzelius'schen Systems, des einzigen, welches in einheitlichem Sinne die ganze Wissenschaft umfasste, seit dem Entstehen der verschiedensten Hypothesen und Theorien, die keiner allgemeinen Anwendung fähig und keine lange Dauer zu versprechen schienen, entstand bei Vielen eine gewisse Abneigung gegen jede Speculation, welche man als verfrüht und der Wissenschaft nachtheilig betrachtete. Nur die nüchterne Auffassung der Beobachtungen war zeitgemäss und als Vertreter einer solchen Richtung war Gmelin der rechte Mann. Er verband mit einem umfassenden Wissen einen unendlichen Fleiss und wusste beide Eigenschaften in seinem Handbuche zu ver-

[1]) Vergl. Liebig, Annalen der Chemie und Pharm. XXXI, 36.

werthen. Vollständigkeit und Gewissenhaftigkeit in der Anführung der Thatsachen war die Parole, und sie wurde eingehalten.

Da für diese Schule die Formeln nur die Zusammensetzung der Körper in abgekürzter Schreibart darstellten, so hatte sie das Recht, ihre „Aequivalente“ oder „Mischungsgewichte“ unter den möglichen Multiplen beliebig zu wählen. Einfachheit in der Symbolisirung schien ihr das Massgebende; ihre Zahlen haben daher für die Entwicklung keine wesentliche Bedeutung. Ich will hier nur bemerken, dass sie Berzelius' Formeln der meisten Verbindungen annahm, wobei sie das Doppelatom als ein Aequivalent betrachtete; sie erreichte dies durch Halbirung der Atomgewichte von Sauerstoff, Schwefel, Kohlenstoff, Selen etc. im Verhältniss zum Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod, Stickstoff, Phosphor und den Metallen [2]).

Sie müssen übrigens nicht glauben, dass in dem Anfang der vierziger Jahre die Berzelius'schen Atomgewichte nicht mehr gebraucht wurden. Im Gegentheile: Sie finden diese von Liebig und seinen zahlreichen und bedeutenden Anhängern noch angewendet [3]), und erst gegen Ende dieses Jahrzehnts (nach dem Erscheinen der Gerhardt'schen Abhandlung) bedienen auch sie sich der Gmelin'schen Aequivalente. Schon in einer früheren Vorlesung habe ich die Gründe angedeutet, welche diesen Abfall von der atomistischen Theorie verursacht haben [4]). Wenn ich damals sagte, dass keine der physikalischen Regeln, welche Beziehungen zwischen Atomgewicht und gewissen Eigenschaften der Materie ausdrückten, allgemeiner Anwendung fähig schien, so war doch andererseits das Gesetz, welches Dalton zur Aufstellung der atomistischen Theorie bewogen hatte, das Gesetz der multiplen Proportionen, noch nicht angegriffen worden. Die zahlreichen organischen Verbindungen, deren Untersuchung bereits vollendet war, hatten dasselbe nur zu be-

[2]) Vergl. Gmelin, Handbuch der theoretischen Chemie, 1. Aufl., S. 34. Gmelin halbirt damals auch das Atomgewicht des Phosphors; schreibt also Phosphorsäure wie Berzelius: P_2O_5. — [3]) In Liebig's Annalen wird das Zeichen für das Doppelatom nicht gebraucht, statt $\overline{H}O$ also H_2O geschrieben, wie Liebig bemerkt, wegen Mangel der nöthigen Chiffren. — [4]) Vergl. S. 111.

stätigen vermocht. Freilich musste man zugeben, dass eine weit grössere Zahl von Atomen zusammentreten können, als dies von Dalton oder Berzelius für möglich gehalten worden war, und hierdurch hatte das Gesetz offenbar an Schärfe verloren. Schon jetzt hätte die Frage sich aufwerfen lassen, ob der Satz ein Gesetz genannt werden dürfe, da man über die Grenzen der Verbindbarkeit von Atomen Nichts zu bestimmen im Stande war, und schliesslich jede Zusammensetzung auf unveränderliche Gewichte der Bestandtheile bezogen werden kann, wenn man ein beliebig grosses Multiplum wählen darf. Derartige Ideen scheinen übrigens in jener Zeit nicht aufgekommen zu sein [5]), und so war für Diejenigen, welche die atomistische Theorie zu erhalten und Speculationen über die Constitution der Verbindungen aufzustellen suchten, noch immer ein Anhaltspunkt da. Unter diesen hatte in den letzten Jahren Dumas durch die Begründung der Typentheorie die bedeutendste Rolle gespielt. In den von ihm ausgesprochenen Ansichten, welche theilweise Laurent entlehnt waren, lag entschieden viel Brauchbares für eine Classification der organischen Verbindungen, doch ward der Nutzen derselben erst dann allgemeiner erkannt, nachdem sie mit der Radicaltheorie verschmolzen worden waren, d. h. nachdem man Radicale in die Typen eingeführt hatte. Solches konnte erst geschehen, nachdem der Begriff Radical ein vollständig anderer geworden war, und es muss jetzt meine Aufgabe sein, Ihnen darzulegen, wodurch und durch wen diese Entwicklung hervorgerufen wurde.

Wenn man die Schriften der Gründer der Radicaltheorie durchstudirt, so könnte man in Versuchung kommen zu behaupten, dass sie es nicht nur waren, welche den Begriff Radical in seiner ersten Bedeutung feststellten, sondern dass sie auch gleichzeitig das Wesentlichste geleistet haben in Bezug auf die spätere Auffassung dieses Wortes. So ist z. B. folgende Stelle von Berzelius bemerkenswerth [6]):

5) Vergl. übrigens Berzelius in Liebig's Annalen XXXI, 176; ferner Dumas ibid. XLIV, 66. — 6) Jahresbericht 1835, XIV, 347.

„Wir wollen uns vorstellen, wir könnten vermöge irgend eines Umstandes die relative Stellung der einfachen Atome in dem zusammengesetzten Atom des schwefelsauren Kupferoxyds sehen. Es ist dann offenbar, dass, wie diese auch sein möge, wir darin weder Kupferoxyd noch Schwefelsäure wiederfinden werden. Denn Alles ist nur ein einziger zusammenhängender Körper. Wir können uns im Atom des Salzes die Elemente auf mehrfache Art zusammengepaart vorstellen, z. B. aus 1 Atom Schwefelkupfer verbunden mit 4 Atomen Sauerstoff, d. h. als Oxyd eines zusammengesetzten Radicals; aus 1 Atom Kupferbioxyd und 1 Atom schwefliger Säure, aus 1 Atom Kupfer und 1 Atom eines Salzbilders SO_4 und endlich aus 1 Atom Kupferoxyd und 1 Atom Schwefelsäure. So lange die einfachen Atome zusammensitzen, ist die eine dieser Vorstellungen so gut wie die andere. Handelt es sich aber um das Verhalten, wenn das zusammengesetzte Atom durch die Elektricität oder durch die Einwirkung anderer Körper, zumal auf nassem Wege, zersetzt wird, so wird das Verhältniss ganz anders. Nach den beiden ersten Ansichten wird das zusammengesetzte Atom niemals zersetzt, wohl aber nach den beiden letzteren. Nach der Ansicht $Cu + SO_4$ kann das Kupfer gegen andere Metalle vertauscht werden; wird aber das Kupfer ohne Wiederersetzung weggenommen, wie es bei der Einwirkung der Elektricität der Fall ist, so zerfällt das, was vom Atom des Salzes übrig bleibt in Sauerstoff und Schwefelsäure. Wird dagegen das Kupfersalz entweder durch eine sehr schwache elektrische Kraft oder durch andere Oxyde in Kupferoxyd und Schwefelsäure zersetzt, so erhalten sich diese nachher, und das Salz kann aus ihnen wieder zusammengesetzt werden. Diese Verhältnisse müssen natürlich eine Ursache haben, und diese Ursache kann wohl schwerlich eine andere sein als die, dass wenn sich Schwefelsäure und Kupferoxyd zu einem zusammengesetzten Salzatom vereinigen, die relative Lage der Atome in den vereinigten binären Körpern nicht wesentlich verändert wird, welche dadurch willkührlich oft verbunden oder getrennt werden können. Daraus folgt aber ungezwungen, dass bei der Zersetzung zu anderen binären

Verbindungen zwischen den Elementen, die Atome eine Umsetzung in ihrer relativen Lage erleiden müssen."

Es sind dies Ideen, so klar, unbefangen und vorurtheilsfrei, wie sie nur irgend verlangt werden können. Dasselbe gilt auch von den folgenden Erörterungen Liebig's [7]):

„Eine Theorie ist die Erläuterung positiver Thatsachen, die uns nicht gestattet, aus dem Verhalten eines Körpers in verschiedenen Zersetzungsweisen mit apodictischer Gewissheit Schlüsse rückwärts auf seine Constitution zu machen, eben weil die Producte sich ändern mit den Bedingungen zur Zersetzung.

„Jede Ansicht über die Constitution eines Körpers ist wahr für gewisse Fälle, allein unbefriedigend und ungenügend für andere."

Wenn ich nun auch zugebe, dass in diesen Sätzen unserer beiden grossen Lehrer die Grundlagen der neueren Radicaltheorie ausgedrückt sind [8]), so würde es mir doch vermessen vorkommen, wenn man sie deshalb für die Schöpfer der nun zu besprechenden Ansichten erklären wollte. Sie haben durch ihre sonstige Thätigkeit auf dem theoretischen Gebiete bewiesen, dass für sie das Radical eine bestimmte, unveränderliche Gruppe ist, und dass sie nur eine Ansicht über die Constitution der Verbindungen für zulässig hielten. Ich erinnere Sie an die mannigfaltigen Discussionen über die Auffassungen des Alkohols und seiner Derivate. Wären dieselben möglich gewesen, wenn Ideen wie die obigen für Berzelius, Liebig und Dumas wirklich leitend und bestimmend gewesen wären? Dies war sicher nicht vor der Entdeckung der Substitutionserscheinungen der Fall. Die Wirkung, welche diese Thatsachen auf die Auffassung der Radicale hervorbrachte, haben wir bei Berzelius und Dumas schon untersucht. Es bleibt uns übrig, Liebig's Verhältniss zu denselben zu charakterisiren. Sein

[7]) Ann. der Chemie und Pharm. XXVI, 176. — [8]) So beginnt z. B. Gerhardt die Auseinandersetzungen seiner theoretischen Ansichten (vergl. Gerhardt, Traité de Chimie IV, 561) durch den Hinweis auf die verschiedenen Formeln, welche für den schwefelsauren Baryt möglich sind; d. h. mit Betrachtungen, die den oben von Berzelius angeführten ganz ähnlich sind.

Urtheil über Laurent's Kerntheorie darf uns hier nicht massgebend sein; auch auf ihn war die Darstellung der Trichloressigsäure nicht ohne Einwirkung gewesen; er gibt nicht nur die Vertretbarkeit des Wasserstoffs durch negative Elemente zu, sondern stimmt auch der Dumas'schen Auffassung dieser Thatsachen bei, wie aus Folgendem hervorgeht[9]):

„Man hat in der anorganischen Chemie die sonderbare Beobachtung gemacht, dass das Mangan der Uebermangansäure durch Chlor vertreten werden kann, ohne die Form der Verbindung zu ändern, welche die Uebermangansäure mit Basen zu bilden vermag. Eine grössere Unähnlichkeit kann es nicht geben, als die zwischen Mangan und Chlor. Sie können sich in gewissen Verbindungen vertreten ohne Aenderung der Natur der Verbindung. Ich sehe nicht ein, warum ein ähnliches Verhalten für andere Körper, für Chlor und Wasserstoff z. B. unmöglich sein soll, und gerade die Auffassung der Erscheinungen, wie sie von Dumas hingestellt wird, scheint mir den Schlüssel zu den meisten Erscheinungen in der organischen Chemie abzugeben."

Freilich geht ihm Dumas zu weit. Die Vertretbarkeit des Kohlenstoffs z. B. will Liebig nicht zugeben und druckt in seinem Journal [10]) den bekannten Brief des Herrn S. C. H. Windler ab, der sich in derber Weise über Dumas lustig macht. Wie dem übrigens sei, selbst nach diesen Erörterungen könnte es scheinen, als ob Liebig durch seine Ansichten wesentlich zur weiteren Entwicklung der Radicaltheorie beigetragen hätte. Ich glaube dies nicht, und finde die Stütze dafür in einer Abhandlung des grossen Forschers über die Aethertheorie aus dem Jahre 1839 [11]). Liebig sucht hier durch die Annahme des Radicals Acetyl die Schwierigkeiten der Frage nach der Constitution des Aethers zu lösen; er beweist uns hierdurch, dass für ihn noch immer die Radicale ihre alte Bedeutung

[9]) Ann. der Chemie und Pharm. XXXI, 119, Anmerkung. — [10]) Ibid. XXXIII, 308. — [11]) Ibid. XXX, 229.

behalten haben, wie dies auch die ganze Anlage seines Handbuches zeigt[12]).

Meiner Meinung nach haben Laurent's und Gerhardt's Arbeiten hauptsächlich dazu geführt, das Radical zu dem zu machen, was es heute noch ist. Laurent hat durch die Aufstellung der Kerntheorie die Veränderlichkeit der Radicale betont, was später auch von Dumas hervorgehoben wurde[13]). Gerhardt hat aber zuerst auf die Möglichkeit der Annahme zweier Radicale in einer Verbindung hingewiesen und dadurch jeden Gedanken an die reale Existenz von abgesonderten Gruppen zerstört. Dieser Theil der Entwicklungsgeschichte ist es, mit dem wir uns jetzt zu beschäftigen haben.

Man kann in Gerhardt's frühesten Publicationen eine Beeinflussung durch seinen genialen Lehrer Liebig kaum verkennen. Wir wissen, dass dieser das Vorhandensein von Wasser in den Säuren angreift; Gerhardt, durch eine sehr glückliche Ausdehnung der Ideen, negirt die Präexistenz von Wasser in den meisten organischen Verbindungen; sie ist ihm namentlich im Alkohol ebenso unwahrscheinlich, wie die des Ammoniaks in den stickstoffhaltigen Substanzen, aus welchen solches durch Kali entwickelt wird. Er kennt eine Classe von Körpern von einfacher Zusammensetzung und daher von sehr inniger Verbindung wie Wasser, Kohlensäure, Salzsäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak, die sich fast bei jeder organischen Zersetzung erzeugen, ohne dass man im Stande gewesen ist, die zerlegten Substanzen aus diesen zusammenzusetzen[14]).

Für Gerhardt war also die Bildung eines Körpers aus einem anderen kein Grund für die Annahme, dass der erste fertig gebildet in dem zweiten vorhanden war; die Substanzen brauchen kein Wasser zu enthalten, um solches bei gewissen Reactionen abzuscheiden. Die Ursache des häufigen Auftretens dieser und ähnlicher Verbindungen liegt in ihrer Stabilität, in

[12]) Siehe Handbuch der Chemie von Justus Liebig, Heidelberg, 1843, namentlich II, 1 etc. — [13]) Vergl. S. 154 und 177. — [14]) Journal für praktische Chemie XV, 37.

der grossen Verwandtschaft, welche die Bestandtheile zu einander haben. Gerade diese Ansicht war aber von wesentlicher Bedeutung, und führte Gerhardt 1839 zu der Theorie der Reste und der copulirten Verbindungen[15]. Er sagt[16]: „Wenn zwei Körper auf einander reagiren, so tritt aus dem einen ein Element (Wasserstoff) aus, das sich mit einem Elemente (Sauerstoff) des anderen vereinigt, um eine stabile Verbindung (Wasser) zu erzeugen, während die Reste zusammentreten." So ist für Gerhardt Mitscherlich's Nitrobenzol[17] entstanden zu denken aus einem Rest des Benzols und einem Rest der Salpetersäure. Der Kohlenwasserstoff gibt Wasserstoff, die Salpetersäure Sauerstoff ab. Auch das Sulfobenzid[18] wird in dieser Weise aufgefasst; es enthält die Reste $C_{24}H_{10}$ des Benzols und SO_2 der Schwefelsäure[19]. Dabei ist dieses SO_2 nicht identisch mit schwefliger Säure, so wie sie z. B. im schwefligsauren Blei vorkommt, sondern es ist in der Verbindung in einer ganz eigenen Form, in der Substitutionsform, enthalten.

Obgleich diese Ansicht sehr eigenthümlich ist, so war sie doch vortrefflich dazu geeignet, den Glauben an die Präexistenz von Radicalen zu verdrängen. Die Reste waren imaginäre Wesen, die dadurch der Wirklichkeit noch mehr entrückt wurden, dass man sie als von den ebenso zusammengesetzten und frei vorkommenden Atomgruppen verschieden annahm.

Ungefähr zwei Jahre später (1841) spricht Mitscherlich[20] ähnliche Ideen aus, die er übrigens auf eine weit grössere Classe von Körpern ausdehnt. Auch für ihn enthalten die Verbindungen keine fertig gebildeten Radicale, welche bei den Zersetzungen die Rolle von Elementen spielen; er sieht in dem Auftreten von Wasser den Grund der beobachteten Spaltungsrichtungen, sucht also diesen nicht in der Constitution der angewandten Substanzen. Die Producte, welche bei der Einwirkung von Säuren auf Basen oder Alkohole entstehen, (Salze

15) Annales de Chimie et de Phys. LXXII, 184. — 16) Comptes rendus XX, 1031. — 17) Poggendorff, Ann. der Phys. XXX, 625. — 18) Vergl. Mitscherlich, Pogg. Ann. der Phys. XXXI, 628. — 19) Dumas' Atomgewichte: $C = 6$, $O = 16$, $S = 32$ etc. — 20) Poggendorff, Ann. der Phys LIII, 95.

und Aetherarten) werden ebenfalls dieser Betrachtungsweise unterworfen und darauf hingewiesen, dass sie durch Wasseraufnahme wieder in ihre Bestandtheile zerfallen.

Die Idee der Reste war zur Erklärung der Substitutionserscheinungen sehr geeignet; dieselben gehorchten nach Gerhardt folgendem Gesetze[20]: „das austretende Element wird entweder durch ein Aequivalent eines anderen Elementes oder durch den Rest des reagirenden Körpers ersetzt.“ Die Anwendung dieser Regel war übrigens beschränkt; denn neben den Substitutionen kennt Gerhardt noch Additionen und zwar von zweierlei Art. Erstens solche, bei denen die Sättigungscapacität geändert wird, zu welchen er die Salzbildung rechnet, dann aber Anlagerungen, bei denen dies nicht der Fall ist. Auf sie richtet Gerhardt sein Hauptaugenmerk und nennt sie gepaarte Verbindungen *(corps copulés)*. In diese Classe gehören vorzüglich die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf organische Körper entstehenden Substanzen, z. B. die von Mitscherlich entdeckte Sulfobenzolsäure und ihre Salze[21]. Diese bildet sich bekanntlich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Sulfobenzid. Nach Gerhardt paaren sich die beiden Körper, wobei die Sättigungscapacität der Säure, welche damals noch als einbasisch betrachtet wurde, erhalten bleibt.

Man hat:

$$\underset{\text{Sulfobenzid}}{C_{24}H_{10}(SO_2)} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{SO_3H_2O} = \underset{\text{Sulfobenzolsäure}}{C_{24}H_{10}(SO_2)\,.\,SO_3\,.\,H_2O}$$

Die Weinschwefelsäure (Aethylschwefelsäure) wird als aus schwefelsaurem Aethyl und Schwefelsäure gepaart aufgefasst und $C_8H_{10}(SO_2)O_2\,.\,SO_3H_2O$ geschrieben, während die Sulfobenzoësäure, deren Basicität gleich der Summe der Basicitäten ihrer Bestandtheile sein soll, bei deren Bildung die Sättigungscapacität auch unverändert geblieben ist, zu den conjugirten Säuren gezählt wird, einer Classe von Körpern, welche Dumas zuerst unterschieden hat[22]. Sie kann aber

[20]) Annales de Chimie et de Phys. LXXII, 196. — [21]) Poggendorff's Annalen, XXXI, 283 u. 634. — [22]) Dumas und Piria, Ann. der Chemie und Pharm. XLIV, 66; Annales de Chimie et de Phys. V, 353.

auch entstanden gedacht werden durch Paarung einer substituirten Benzoësäure $C_{28} H_{10} (SO_2) O_4$ mit Schwefelsäure.

Die Ansicht über die copulirten Körper, wie sie im Vorhergehenden ausgesprochen ist, wird von Gerhardt sehr bald verlassen. Er behält den Namen bei, gibt aber der Sache eine andere Bedeutung. Absichtlich habe ich jedoch die ältere Auffassung angeführt, weil das Wort auch von Berzelius und Kolbe gebraucht wurde, die ihm wieder eine besondere Auslegung ertheilten. Es schien mir interessant, gerade bei einem so vielfach und in so verschiedenem Sinne benutzten Ausdruck, die Abstammung historisch zu verfolgen.

Im Jahre 1843 rechnet Gerhardt alle Verbindungen zu den gepaarten, welche durch Einwirkung von Säuren auf Alkohole, Kohlenwasserstoffe etc. entstehen und bei deren Bildung die Körper sich unter Wasseraustritt vereinigen[23]). Die Paarungen waren demnach keine Anlagerungen mehr, nicht eine Vereinigung zweier Verbindungen; sondern sie entstanden durch das Zusammentreten zweier Reste, waren also Substitutionsproducte, was übrigens Gerhardt nicht annimmt. Sie constituirten für ihn noch immer eine besondere Gruppe und wurden wohl hauptsächlich deshalb nicht mit den Muttersubstanzen verglichen, weil sie eine von diesen verschiedene Sättigungscapacität hatten. Auch hierin ist nämlich Gerhardt jetzt anderer Ansicht geworden: „die Basicität der copulirten Verbindungen ist gleich der Summe der Basicitäten der sich paarenden Körper weniger Eins.“ Aus diesem Satze, der als Axiom hingestellt wird, ergibt sich die zweibasische Natur der Schwefelsäure, welche mit neutralen Körpern wie Alkoholen oder Kohlenwasserstoffen gepaart, einbasische Säuren erzeugt, während andererseits die Essigsäure, Salpetersäure, Salzsäure etc. diese Eigenschaft nicht besitzen, und daher auch von Gerhardt als einbasisch betrachtet werden.

Die allgemeine Anwendbarkeit des oben erwähnten Basicitätsgesetzes sucht Gerhardt im Jahre 1845 nachzuwei-

[23]) Comptes rendus 1845, XVII, 312.

sen[24]). Er nennt jetzt alle Verbindungen, welche durch Vereinigung zweier Substanzen unter Wasseraustritt entstehen und bei Wasseraufnahme wieder in diese Bestandtheile zerfallen, gepaart, rechnet also jetzt in diese Classe die neutralen Aether, Aethersäuren u. s. w. und formulirt das Gesetz

$$B = (b + b') - 1$$

wo B die Basicität der copulirten Verbindung, b und b' die Basicitäten der bei der Bildung betheiligten Körper bedeuten. Gerhardt bemerkt hierbei ausdrücklich, dass diese Gleichung nur bei der Paarung je eines Aequivalentes gelte[25]), dass bei der Paarung zweier Aequivalente eines Körpers mit einem Aequivalent eines anderen die Gleichung zweimal angewendet werden müsse, um die richtige Basicität des entstehenden Productes zu finden. So kann z. B. die Schwefelsäure, welche für Gerhardt zweibasisch ist, mit neutralen Substanzen Säuren und neutrale Körper bilden. Zu den letzteren gehört der Schwefelsäureäther; er entsteht aus 2 Aequivalenten Alkohol und 1 Aequivalent Säure. Seine Basicität B ergibt sich aus den folgenden Gleichungen, worin B_1 die Basicität der Aethylschwefelsäure bedeutet:

$$B_1 = (2 + 0) - 1 = 1$$
$$B = (1 + 0) - 1 = 0.$$

Strecker hat 1848 die Regeln in eine allgemeinere Form zu bringen geglaubt, indem er sagte[26]): „Die Basicität der gepaarten Verbindung ist gleich der Summe der Basicitäten der Componenten, weniger der halben Anzahl ausgetretener Wasseräquivalente[27]), oder auch die Basicität wird für je zwei austretende Wasserstoffatome um eine Einheit verringert." Uebrigens musste auch bei dieser Ausdrucksweise stets dasselbe Resultat erhalten werden, welches Gerhardt's Regel verlangte, sie kann nur als Vereinfachung (nicht als Verallgemeinerung)

24) Comptes rendus des travaux de Chimie par Laurent et Gerhardt 1845, p. 161. — 25) Gerhardt gebraucht damals Aequivalent in dem Sinne Gmelin's, so dass es für uns manchmal Atom, manchmal Molekül bedeutet. — 26) Ann. der Chemie und Pharm. LXVIII, 47. — 27) Strecker nimmt das Wasseräquivalent zu 9 an, das des Wasserstoffs gleich 1 gesetzt.

angesehen werden, da hier eine einmalige Anwendung für alle Fälle genügte.

Wenn später gezeigt wurde, dass selbst diese Form des Basicitätsgesetzes nicht immer zu richtigen Folgerungen führt[28]), und wenn auch in noch neuerer Zeit die Ausnahmestellung, welche durch die Idee der gepaarten Verbindungen gewissen Körperclassen gegeben, als unrichtig erkannt wurde[29]), so lässt sich doch nicht läugnen, dass die Annahme der Copula eine gewisse Rolle in der Entwicklungsgeschichte gespielt habe. Namentlich führten diese Ansichten zu neuen Kriterien der Erkennung mehrbasischer Säuren, was damals, wo es solcher nur wenige gab, sehr wichtig war.

Von sehr grossem Werth für den Fortschritt der Wissenschaft war der den Paarungen zu Grunde liegende Gedanke, dass die meisten Verbindungen als aus Resten anderer Körper bestehend aufgefasst werden können, gerade weil hierdurch der Starrheit und Unveränderlichkeit der Radicale entgegengetreten wurde. Wie fruchtbringend diese Ideen waren, zeigt z. B. die Entdeckung der Anilide und Anilidsäuren.

Nach Gerhardt sind die Amide als Verbindung der Reste von Ammoniak und Säure anzusehen; so soll nach ihm Oxamid nach der Gleichung entstehen[30]):

$$C_2H_2O_4 + 2NH_3 = C_2H_2O_2 . (NH)_2 + 2H_2O \quad (C = 12, O = 16)$$

d. h. durch Vertretung zweier Sauerstoffatome durch zwei Mal den Rest Imid NH. Indem er eine ähnliche Ersetzung auch durch den Rest des Anilins, dessen Natur durch Hofmann's ausführliche und interessante Arbeiten festgestellt worden war[31]), für möglich hält und durch den Versuch zu beweisen sucht, kommt er auf die Darstellung des Oxanilids, dessen Bildung er durch folgende Gleichung versinnlicht:

$$C_2H_2O_4 + 2C_6H_7N = C_2H_2O_2 (C_6H_5N)_2 + 2H_2O.$$

Er führt die Analogie zwischen Ammoniak und Anilin noch

28) Vergl. Becketoff, Bulletin phys.-math. de l'Académie de St. Petersbourg, XII, 369, 1854. — 29) Vergl. Kekulé, Ann. der Chemie und Pharm. CIV, 130. — 30) Comptes rendus 1845, XX, 1032. — 31) Ann. der Chemie und Pharm. XLV, 250, XLVII, 37.

weiter durch die Entdeckung der Anilidsäuren, die er den Aminsäuren analog auffasst [32]). So schreibt er die Sulfanilidsäure, welche er durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Oxanilid erhält, $SH_2O_3 . C_6H_5N$, und findet in ihrer Existenz einen neuen Beweis der zweibasischen Natur der Schwefelsäure.

Vielleicht erscheint es Ihnen auffallend, dass Gerhardt in diesen Verbindungen die Reste NH und C_6H_5N statt NH_2 und C_6H_6N einführt. Er mag hierin durch Laurent beeinflusst worden sein, der schon einige Jahre früher das Amid durch das Imid zu ersetzen versuchte [33]). Gerhardt konnte sich ohne weitere Consequenzen zu dieser Auffassung bekennen: seine Formeln sollten ja nicht die Lagerung der Atome ausdrücken, sondern nur zusammengezogene Gleichungen sein; sie sollten nicht darstellen, was die Verbindungen sind, sondern nur was sie waren oder werden [34]), sie sollten nur die Bildungs- und Zersetzungsweise der Körper veranschaulichen. Er hat zuerst die Ansicht vorgebracht, dass man aus den Zersetzungsproducten nicht auf die Lagerung der Atome schliessen dürfe, weil diese durch die Reaction in Bewegung versetzt würden [35]). Nach ihm waren daher für einen Körper mehrere Formeln möglich; man konnte in demselben verschiedene Reste (Radicale) annehmen, je nach den Zersetzungen, welche man hervorzuheben wünschte, und gerade hierdurch war dem so heftig und lange geführten Streit über die Natur der Radicale die Spitze abgebrochen. Später kommt Gerhardt zum Gebrauch der empirischen Formeln, welche von Liebig bei den immer grösser werdenden Meinungsverschiedenheiten über die rationelle Constitution empfohlen worden waren [36]). 1851 führt derselbe mit Chancel gemeinschaftlich die synoptischen Formeln ein [37]), die niemals allgemeinere Anerkennung fanden, da sie unbequem und nicht leicht verständlich sind; war die

[32]) Journal de Pharm. (3) IX, 405 u. X, p. 5; vergl. Ann. der Chemie und Pharm. LX, 308. — [33]) Comptes rendus I, 39. — [34]) Gerhardt, Introduction à l'étude de la Chimie 1848. — [35]) Vergl. Baudrimont, Comptes rendus 1845. — [36]) Ann. der Chemie und Pharm. XXXI, 36. — [37]) Journal für praktische Chemie LIII, 257.

Form neu, so war doch die Idee die alte geblieben: es sollte auch diese Schreibweise nur Bildung und Zersetzung der Substanzen anschaulich machen; es waren zusammengezogene Gleichungen. Der grosse Vortheil bei dieser Art der Auffassung lag in der Möglichkeit mehrere rationelle Formeln für einen Körper aufstellen zu können, wodurch neue Analogien und Unterschiede hervortraten, welche Anlass zu sehr vielen Untersuchungen boten [38].

Von vielleicht noch grösserer Bedeutung ist Gerhardt's Wirksamkeit bei einer anderen Frage, die Feststellung der Atom- und Molekulargewichte betreffend. Wenn der Anlass zu der Revision dieser so wichtigen Zahlen auch von ihm allein herrührt, so war er bei der weiteren Ausarbeitung der Ideen von Laurent beeinflusst, mit welchem er damals in einem sehr nahen Verkehr stand; ja, ich möchte sagen, dass Letzterer zuerst das klar aussprach [39], was Gerhardt wollte. Uebrigens ist es äusserst schwierig, die Verdienste Beider auseinanderzuhalten, da sie Vieles gemeinschaftlich publicirten und wahrscheinlich Alles zusammen besprachen; ich bitte Sie deshalb, meine Angaben in dieser Beziehung nicht zu wörtlich zu nehmen.

Die erste Abhandlung Gerhardt's über den betreffenden Gegenstand stammt aus dem Jahre 1842 [40]. Er bedient sich dabei vielfach des Ausdrucks Aequivalent in einem Sinne, den wir heute nicht mehr billigen können, und der durch Wollaston und Gmelin in die Chemie eingeführt worden war. Es ist für Gerhardt ein Wort, dessen Bedeutung er nicht in dessen Abstammung sucht, denn sonst könnte er nicht H_2SO_4 und HCl je ein Aequivalent nennen, wo er gerade nachweisen will, dass die erstere zweibasisch, also mit der anderen nicht gleichwerthig ist. Was Gerhardt bestimmen will, sind Atom- und Mo-

[38] Es sei hier beiläufig bemerkt, dass Gerhardt einige Jahre später wieder das Imid NH durch das Amid NH_2 ersetzt, nachdem schon 1844 Laurent (Journal für prakt. Chemie XXXVI, 13.) die Hofmann'sche Auffassung des Anilins als Phenamid angenommen und zu beweisen gesucht hatte. — [39] Annales de Chim. et de Phys. (3), XVIII, 266, 1846. — [40] Journal für praktische Chemie XXVII, 439; ferner Annal. de Chim. et de Phys. (3) VII, 129, VIII, 238.

lekulargrössen, die er einstweilen noch nicht von einander zu unterscheiden weiss, und für die er das Wort „Aequivalent“ gebraucht, indem er gleichzeitig die von ihm angegriffenen Zahlen als „Atomgewichte“ bezeichnet.

Gerhardt's Aequivalente sind nicht gleichwerthige, aber vergleichbare Mengen, wobei die verschiedensten Gesichtspunkte berücksichtigt werden, die für Atom-, Molekül- und Aequivalentbestimmungen geltend gemacht werden können.

Es muss gewiss jedem Unbefangenen auffallend und sonderbar vorkommen, wenn er sieht, dass Gerhardt's Vorschläge, die er für die „Aequivalente“ der einfachen Körper macht, mit Ausnahme der Zahlen für die Metalle, fast vollständig mit Berzelius' Atomgewichten aus dem Jahre 1826 übereinstimmen; das Staunen wird aber dadurch erhöht, dass Gerhardt Berzelius nicht erwähnt, und offenbar gar nicht bemerkte, dass er grösstentheils dessen Annahmen adoptirt; ebenso wie der schwedische Forscher diese Uebereinstimmung nicht beobachtet zu haben scheint, da er Gerhardt's Abhandlung heftig angreift[41]). Das Merkwürdigste finde ich aber darin, dass zur Zeit als Gerhardt seinen Vorschlag machte, sehr bedeutende Chemiker (ich nenne nur Liebig und seine Schule)[42]) für die wichtigsten Elemente, wie Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor etc. gerade das Verhältniss der Atomgewichte gebrauchten, welches Gerhardt als neu empfahl, dass aber wenige Jahre später die Gmelin'schen Aequivalente, gegen welche die besprochene Abhandlung gerichtet ist, fast durchgängig adoptirt wurden.

Uebrigens lag das Werthvolle in Gerhardt's Abhandlung weit weniger in dem Vorschlag, den er für die „Aequivalente“ der Elemente macht, als in seinen Ansichten über die „Aequivalente“ der Verbindungen. Indem er die Zersetzungen orga-

41) Berzelius, Jahresbericht XXIII, 319. — 42) Liebig macht (Annalen der Chemie und Pharm. XXXI, 36) darauf aufmerksam, dass es wohl nie gelingen werde, die wahren Atomgewichte zu ermitteln, und dass es daher besser sei, sich der Aequivalente zu bedienen.

nischer Substanzen durch Gleichungen verfolgt, gelangt er zu dem Satze, dass die dabei auftretenden Mengen von Kohlensäure, Wasser und Ammoniak durch ganze Multiplen von $C_2 O_4, H_2 O_2$ und $N H_3$ ausdrückbar sind [43]). Diese Quantitäten müssen deshalb nach ihm eine gleiche Anzahl von Aequivalenten bedeuten, während in jener Zeit angenommen wurde, dass die Aequivalente von Kohlensäure und Wasser nur halb so gross seien.

Durch ganz ähnliche Betrachtungen stellt er die Aequivalente von Kohlenoxyd und schwefliger Säure zu $C_2 O_2$ und $S_2 O_4$ fest, wobei er als wesentliche Stütze für seine Annahmen hinzufügt, dass gerade diese Quantitäten in Dampfform gleiche Volume einnehmen. So kann er denn behaupten, dass die Aequivalente von Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel nicht, wie die Gmelin'sche Schule annahm, 6, 8 und 16, sondern doppelt so gross, d. h. 12, 16 und 32 seien, indem er an vielfachen Beispielen nachweist, dass keine, nach den von ihm aufgestellten Grundsätzen gebildete, Aequivalentformel existire, welche kleinere Mengen als die letzteren enthalte, und dass in den Verbindungen stets eine paare Anzahl von Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Schwefelatomen vorkomme, wenn man die alten Zahlen beibehalte.

Gerhardt verdoppelte also die Aequivalente von Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel etc. im Verhältniss zu denen des Wasserstoffs, Chlors, Stickstoffs etc., wodurch er die Berzelius'schen Zahlen erhielt; von den Anhängern des schwedischen Chemikers unterscheidet er sich aber sehr wesentlich durch die Formeln, welche er für die organischen Verbindungen vorschlägt. Nach ihm hat man diese im Verhältniss zu vielen anorganischen Körpern verdoppelt, weshalb er sie halbirt; sie sind, wie er sich ausdrückt, auf $H = 2$ oder $O = 200$ bezogen, während bei anderen Verbindungen $H = 1$ oder $O = 100$ zur Vergleichung gewählt waren, und dadurch

43) $C = 6$, $O = 8$, $N = 14$, $H = 1$.

die Substanzen in solche zerfielen, welche wie Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure etc. 2 Volume ($H = 1 = 1$ Vol.) einnahmen, während andere, wie Alkohol, Aethylen, Chloräthyl etc., d. h. alle damals organisch genannten Körper (deren Dampfdichte freilich nicht immer bekannt war) dem doppelten Volumen entsprachen.

Sie werden mir gestatten, dass ich hier die Darlegung der Gerhardt'schen Ansichten abbreche, um zurückzublicken, und die Gründe aufsuche, welche die Chemiker veranlasst hatten, gerade bei organischen Substanzen viervolumige Formeln zu schreiben, was doch um so mehr auffallen muss, als sowohl Berzelius wie Dumas, Anfangs wenigstens, glaubten, die Atomgewichte der Verbindungen so bestimmen zu müssen, dass sie gleichen Volumen entsprechen.

In jenen Zeiten waren nur verhältnissmässig wenige Dampfdichten bekannt, und man verstiess daher in vielen Fällen gegen jene Regel, ohne es zu wissen. Eine andere sehr wesentliche Ursache lag in der allgemein verbreiteten Annahme, dass die Säure der in einem Salz mit Basis vereinigte Körper sei, oder wie man sich auch ausdrücken kann, dass die meist hypothetischen Anhydride (statt der Hydrate) als Säure betrachtet wurden. So ergab die Analyse des essigsauren Kalis bei Zugrundelegung der Berzelius'schen Atomgewichte als kleinste Formel $K . C_4 H_6 O_4$, woraus nach Abzug des Kalis KO als Atom der Essigsäure $C_4 H_6 O_3$ blieb, welches keine weitere Theilung zuliess. Diejenigen, welche Atom und Aequivalent als identisch auffassten, mussten eine Bestätigung für die Richtigkeit der Formel in dem Umstande finden, dass diese Menge Essigsäure durch 1 Aequivalent Kali neutralisirt wird; so wurden nothwendig die Formeln aller einbasischen Säuren verdoppelt. Dies wirkte dann auf die Atomgrössen neutraler Körper, wie Alkohol, zusammengesetzte Aether etc. zurück; ersterem hatte man zuerst die, 2 Volumen entsprechende, Formel $C_2 H_6 O$ gegeben, und Berzelius nahm, um dies zu erreichen, im Alkohol ein anderes Radical an, als im

Aether[44]. Liebig aber, für den der Alkohol das Hydrat des Aethers war, legte Beiden die Gruppe Aethyl $C_4 H_{10}$ zu Grunde[45], und es traten erst jetzt die nahen chemischen Beziehungen zwischen Alkohol und Essigsäure hervor. Nun schrieb man Aethylen $C_4 H_8$, und Chloräthyl $C_4 H_{10} Cl_2$, d. h. alle Verbindungen der Aethylreihe enthielten 4 Atome Kohlenstoff. Ganz ähnliche Gründe waren die Ursachen der Verdoppelung der übrigen Formeln.

Gerhardt will dieselben, wie gesagt, halbiren; hierzu bewegen ihn neben den Volumverhältnissen noch andere Gesichtspunkte. Nach ihm bestehen nämlich die salzbildenden Metalloxyde nicht, wie bei Berzelius, aus einem Atom Metall und einem Atom Sauerstoff, sondern sie sind dem Wasser vergleichbar, und enthalten 2 Atome Metall[46], während in den Oxydhydraten 1 Atom Metall und 1 Atom Wasserstoff mit 1 Atom Sauerstoff verbunden ist[47]. Er ist deshalb genöthigt, die Atomgewichte der Metalle zu halbiren, setzt K = 39, Na = 23, Ca = 20 etc., und nennt diejenige Menge einbasischer Säure 1 Aequivalent, welche bei Vertretung eines Wasserstoffs durch 39 Theile Kalium ein neutrales Salz liefert, während er die Aequivalente der zweibasischen Säuren doppelt so gross annimmt[48]. Die Formel der Essigsäure wird also $C_2 H_4 O_2$, während die der Oxalsäure $C_2 H_2 O_4$ erhalten bleibt.

Dass Gerhardt trotz dieser durchdachten und vortrefflichen Bemerkungen, welche heute grösstentheils adoptirt sind, nicht auf dem Standpunkte stand, den wir einnehmen, zeigt eine Stelle seiner Abhandlung[49], wo er glaubt, darauf hinweisen zu müssen, dass durch seine Vorschläge Atom-, Volum- und Aequivalent-Theorie zusammenfallen, was unserer Ansicht nach nicht zu erreichen ist. Erst Laurent hat 1846 die verschiedenen Begriffe von einander getrennt[50], und dadurch

[44]) Vergl. S. 139. — [45]) Vergl. S. 141. — [46]) Vergl. auch Griffin, Chemical Recreations. — [47]) Ann. de Chim et de Phys. (3) XVIII, 266. — [48]) Ann. de Chimie et de Phys. (3) VII, 129. — [49]) Ibid. (3) VII, 140. — [50]) Ibid. (3) XVIII, 266.

die Gerhardt'schen Zahlen annehmbar gemacht; derselbe hat gezeigt, dass jene Werthe durchaus nicht äquivalent seien und deshalb diesen Namen nicht verdienten. Sie drücken, wie er hervorhebt, diejenigen Mengen aus, welche in Reaction treten, und stellen daher Molekulargewichte dar.

Wenn auch Gerhardt's Bestreben dahin ging, bei den Aequivalentbestimmungen nur vergleichbare Grössen zu benutzen, so hat dies erst Laurent ausgesprochen und zum Princip erhoben. Nach ihm muss man von einem „terme de comparaison" ausgehen, und auf diesen die Formeln aller Verbindungen beziehen. Da er sich darüber klar ist, dass die in gleichen Volumen enthaltenen Mengen chemisch nicht immer denselben Effect bewirken, so legt er sich die Frage vor, ob er die Körper in Gasform, je nach dem Raum, den sie einnehmen, oder ob er ihre Aequivalente vergleichen soll. Das Letztere verwirft er, der Schwierigkeit wegen, welche eine Aequivalentbestimmung bei nicht analogen Substanzen mit sich bringt, und entscheidet sich für das Erstere, d. h. er wählt die Formeln, die Moleküle der Körper so, dass sie in Dampfform zwei Volume ($H = 1 = 1$ Vol.) darstellen. Dabei muss er freilich gewisse Ausnahmen zugeben, auf die er aufmerksam macht. So wusste man durch Bineau[51]), dass die Formeln NH_4Cl des Salmiaks und SH_2O_4 der Schwefelsäure[52]) 4 Volumen entsprechen, welche Mengen trotzdem von Laurent als die Molekulargewichte ausdrückend betrachtet werden. Es lagen hier bestimmte Gründe vor, welche diese Annahmen nothwendig zu machen schienen. Der Isomorphismus des Salmiaks mit dem Chlorkalium schloss die Formel $N^{1/2}H^2Cl^{1/2}$ aus, die zweibasische Natur der Schwefelsäure, welche Laurent als bewiesen betrachtete, verlangte ein Molekulargewicht, das Avogadro's Hypothese widersprach. Wenn also auch diese das Hauptkriterium bei der Feststellung der Formeln war, so wurden die erhaltenen

[51]) Ann. de Chim. et de Phys. (2) LXVIII, 416. — [52]) Vergl. ibid. (3) XVIII, 289.

Resultate durch die chemischen Reactionen und physikalischen Eigenschaften, wie specifische Wärme, specifische Volumina, Krystallform etc. controllirt. Ferner spielte bei diesen Bestimmungen das Gesetz der paaren Atomzahlen, welches von Gerhardt schon 1843 ausgesprochen worden war [53]), und nach welchem die Anzahl von Wasserstoff-, Chlor-, Brom- etc. Atomen in einer Verbindung stets eine paare sein musste, eine grosse Rolle; dasselbe gewinnt namentlich dadurch an Bedeutung, weil es Laurent benutzt, um nachzuweisen, dass das Molekül dieser von ihm Dyadides genannten Elemente [54]) aus 2 Atomen besteht.

Durch Laurent wurden die Gerhardt'schen Ideen wesentlich geläutert; er machte dieselben dadurch allgemeiner zugänglich und verständlich, dass er ein grösseres Gewicht auf die Worte, deren er sich bediente, legte und diese durch Definitionen feststellte. Gerade hierin lag aber ein bedeutender Fortschritt, denn es wurde jetzt die Trennung von Atom, Molekül und Aequivalent wirklich durchgeführt, welche es ermöglichte, Avogadro's Hypothese 35 Jahre nach ihrer Aufstellung wieder als Grundlage eines Systems zu benutzen. Für Laurent ist das Molekül die kleinste Menge einer Substanz, deren man bedarf, um eine Verbindung zu Stande zu bringen und welche in Dampfform stets (oder doch mit wenigen Ausnahmen) das doppelte Volum eines Atoms Wasserstoff einnimmt. Das Atom ist die kleinste Quantität eines Elementes, welche in zusammengesetzten Körpern vorkommt, während die Aequivalente gleichwerthige Mengen analoger Substanzen bedeuten [55]).

Ich will versuchen, Ihnen die Wichtigkeit, welche diese Definitionen für die Chemie haben, dadurch anschaulich zu machen, dass ich einige der Folgerungen, welche bei den damaligen Erfahrungen daraus gezogen wurden, mittheile.

Die consequente Durchführung des Aequivalentbegriffs bestimmte Laurent und Gerhardt [56]) für manche Metalle

[53]) Ann. de Chim. et de Phys. (3) VII, 129. — [54]) Ibid. (3) XVIII, 266, vergl. auch Laurent, Méthode de Chimie, p. 80. — [55]) Ann. der Chem. und Phys. (3) XVIII, 296, ferner Comptes rendus par Laurent et Gerhardt 1849, 257. — [56]) Comptes rendus des travaux chimiques par Laurent et Gerhardt 1849, p. I etc.

mehrere Aequivalente anzunehmen: „Die Idee des Aequivalents schliesst die Ansicht einer gleichartigen Function in sich; man weiss, dass ein und dasselbe Element die Rolle von zwei oder mehr anderen spielen kann, weshalb es vorkommen muss, dass diesen verschiedenen Functionen auch verschiedene Gewichte entsprechen. Andererseits sieht man verschiedene Gewichte desselben Metalls wie z. B. des Eisens, Kupfers, Quecksilbers etc. den Wasserstoff der Säuren ersetzen und dabei Salze bilden, welche dasselbe Metall, aber verschiedene Eigenschaften besitzen. Diese Metalle haben also dann verschiedene Aequivalente.“

Diese Idee war nicht neu[57]), da man aber niemals wirkliche Aequivalentformeln gebraucht hatte, so hatte sie keine weiteren Consequenzen gehabt. Jetzt, wo Laurent und Gerhardt diese Schreibweise einführen, erhält sie einen gewissen Werth. So suchen z. B. die Reformatoren der Chemie da Analogien zu erreichen, wo sie früher verborgen geblieben waren; die Formeln der Sesquioxyde können denen der normalen Basen ähnlich angenommen und dadurch in die Auffassung der Salze eine Einheit gebracht werden, welche bisher nicht möglich war. Bekanntlich enthält das neutrale schwefelsaure Eisenoxydul auf dieselbe Menge Schwefel $^3/_2$mal so viel Eisen als das neutrale schwefelsaure Eisenoxyd; es können, wie man sich vielleicht ausdrücken darf, 28 Theile Eisen des Oxydulsalzes 1 Theil Wasserstoff ersetzen, welcher auch durch $18^2/_3$ Theile der Oxydverbindungen vertreten werden kann; beide Mengen sind also mit 1 Theil Wasserstoff äquivalent. Bezeichnet man, wie Laurent und Gerhardt mit ferricum ($Fe = 28$) das Aequivalent des Eisens in den Oxydulsalzen und mit ferrosum ($fe = ^2/_3 \cdot 28$) das Aequivalent in den Oxydsalzen, so werden die Formeln von schwefelsaurem Eisenoxydul $(Fe_2)\,SO_4$ und schwefelsaurem Eisenoxyd $(fe_2)\,SO_4$ mit einander vergleichbar. Aehnliches gilt für andere Metalle, wie Kupfer, Quecksilber, Zinn etc.; bei diesen müssen in den Oxydul- und Oxyd-

57) Vergl. S. 109.

salzen verschiedene Aequivalente angenommen werden, von denen das eine das doppelte Gewicht des anderen besitzt[58]).

Vollständige Analogie in der Schreibweise der Salze wird erreicht, wenn man sich auch für die Säuren der Aequivalentformeln bedient. Es wird dann z. B.

Schwefelsaures Eisenoxydul	Kupferchlorid	Quecksilberchlorür
$SO_4\ (Fe_2)$	$Cl_2\ (Cu_2)$	$Cl_2\ (hg_2)$

Bei dieser Art der Symbolisirung verschwinden die Unterschiede zwischen ein- und mehrbasischen Säuren, und es ist gewiss ein Vortheil der Molekularformeln, dass sie diese so wichtigen Eigenthümlichkeiten hervortreten lassen. Dies haben Laurent und Gerhardt sehr richtig erkannt, namentlich war es letzterer, der mit grossem Glück versucht hat, die Trennung dieser Körperclassen durch Aufstellung neuer Kriterien mit grösserer Bestimmtheit auszuführen[59]).

Gerhardt erschien die Bildung von Doppelsalzen mit nicht isomorphen Basen nicht genügend zur Fixirung der Basicität einer Säure; er macht darauf aufmerksam, dass die zwei- (und mehr-) basischen Säuren zwei (und mehr) Aether bilden können, von denen einer (oder mehrere) sauer, und einer neutral ist. Das Molekül des letzteren, wenn man dasselbe zwei Volumen entsprechend annimmt, enthält bei einbasischen Säuren einmal, bei zwei- (und mehr-) basischen Säuren zwei (und mehr) Mal den Rest des Alkohols. Ferner geben die Amid- und die kurz vorher entdeckten Anilidverbindungen[60]) weitere Anhalte. Während nämlich die einbasischen Säuren nur ein Amid, ein Nitril und ein Anilid erzeugen, geben die sauren Ammoniaksalze zweibasischer Säuren, durch Wasserverlust ausserdem Veranlassung zur Bildung einer Amidsäure und eines Imids, und nur diese können Anilidsäuren hervorbringen.

Schon einige Jahre früher hatte Laurent auf einen an-

[58]) Laurent's Ansichten über die Art, wie man sich die Existenz mehrerer Aequivalente desselben Elements erklären könne, finden sich in seiner „Méthode de Chimie", p. 127. — [59]) Laurent und Gerhardt, Comptes rendus 1851, 129; Journal für prakt. Chemie LIII, 460. — [60]) Vergl. S. 196.

deren Unterschied zwischen diesen Körpern hingewiesen[61]). Nach ihm gestattet bloss die Formel der zwei- und mehrbasischen Säuren die Annahme von darin vorhandenem Wasser, während in einem Molekül einer einbasischen Säure nur die Bestandtheile eines halben Moleküls Wasser vorzukommen brauchen; dieselben sind deshalb nicht im Stande, Anhydride zu bilden.

Man hat Salpetersäure $HNO_3 = (HO_{1/2}) + NO_{2\,1/2}$
während Schwefelsäure $H_2SO_4 = H_2O + SO_3$ ist.

Das damals schon bekannte Unterchlorigsäureanhydrid ist für Laurent ClHO, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Chlor ersetzt ist[62]).

Sehr wichtig waren ferner Laurent's Ansichten über die Moleküle der Elemente. Es war eine Folgerung der Avogadro'schen Hypothese, zu der sich Laurent bekennt[63]), die Moleküle der einfachen Körper aus mindestens zwei Atomen zusammengesetzt zu betrachten. Laurent sucht diese Ansicht durch chemische Gründe zu stützen: nach ihm kommen die sogenannten „Dyadides“, wie Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod, Stickstoff, Arsen, Phosphor, Bor etc., stets nur in paarer Anzahl vor, und schon diese Regel, wenn sie auch für die Moleküle der Elemente gelten soll, macht die Existenz einzelner Atome im freien Zustand unmöglich. Laurent hebt ausserdem die bekannten Wirkungen des status nascendi hervor und erklärt sie durch die Annahme, dass im Augenblick der Abscheidung der Elemente aus den Verbindungen die einzelnen Atome isolirt seien und sich daher viel leichter mit anderen Atomen vereinigen als sonst, wo man es nur mit Molekülen oder Atomgruppen zu thun hat, die erst zersetzt werden müssen, ehe Reactionen zu Stande kommen können.

[61]) Annales de Chimie et de Phys. (3) XVIII, 266. — [62]) Durch Gerhardt's Entdeckung des Essigsäureanhydrids etc. hielt man diese Ansichten für widerlegt. Principiell sind sie es nicht; es war immerhin eine Ausdehnung des Begriffes Anhydrid, ihn auf die von Gerhardt entdeckten Körper anzuwenden. Zwischen $C_2H_4O_2$ und $C_4H_6O_3$ einerseits, und $C_4H_6O_4$ und $C_4H_4O_3$ andererseits besteht nicht vollständig dieselbe Beziehung. — [63]) Er scheint freilich nicht zu wissen, dass Avogadro dieselbe zuerst ausgesprochen hat.

Laurent und Gerhardt fanden mit ihren durchgreifenden Reformen zunächst fast keine Anhänger, im Gegentheil scheint es, als ob jetzt der Aequivalentbegriff in seiner ersten unsicheren Form mehr Anhänger gefunden habe wie früher, als ob den Chemikern Gay-Lussac's Volumgesetz weniger als je zur Basis eines Systems passend erschienen wäre, weshalb man im Allgemeinen nicht die geringste Neigung zeigte, mit Laurent eine Theilbarkeit des Moleküls der Elemente anzunehmen. Freilich fehlten noch zwingende und namentlich chemische Gründe. Laurent und Gerhardt hatten eine sehr glückliche Idee gehabt, indem sie aussprachen, dass die Formeln der Körper vergleichbare Mengen darstellen müssten; doch fehlte noch der erste Massstab. Die Raumerfüllung der Gase war nur in verhältnissmässig wenigen Fällen bekannt, und selbst unter diesen waren solche, bei denen die daraus abgeleiteten Molekulargrössen unbrauchbar waren, da sie mit den chemischen Eigenschaften im Widerspruche standen; noch fehlte eine Reihe von Thatsachen, welche diese Ideen bestätigten und ihnen schliesslich allgemeine Anerkennung verschafften. Wir verdanken Williamson die Kenntniss derselben; dieser lehrte einen Weg, das Molekül auf chemischem Wege festzustellen, und er hat sich dadurch ein nicht hoch genug anzuschlagendes Verdienst um unsere Wissenschaft erworben. Hat er auch die Reform in der Chemie nicht angeregt, so haben doch seine Untersuchungen erst ihre Durchführung nöthig und möglich gemacht.

Elfte Vorlesung.

Gründe für die Annahme einer Theilbarkeit von elementaren Molekülen. — Williamson's Feststellung der Molekulargrössen durch chemische Reactionen. — Theorie der Aetherbildung. — Verschmelzung der Radicaltheorie mit Dumas' Typen. — Substituirte Ammoniake. — Mehratomige Radicale. — Gerhardt's Typentheorie und Classification.

Oft hört man in unserer Wissenschaft behaupten, sie dürfe sich nur aus sich heraus entwickeln, der Einfluss der übrigen Disciplinen sei schädlich, wenn er nach einer anderen Richtung ausgeübt werde, als die ist, nach welcher die chemischen Thatsachen zu führen scheinen. Ich begreife ganz gut, dass man nicht, um eine bessere Uebereinstimmung mit physikalischen Gesetzen zu erlangen, eine Theorie in der Chemie wählt, welche gewissen Reactionen widerspricht, namentlich begreife ich es vom didaktischen Standpunkt aus; dass man aber, solange die Erscheinungen in unserer Wissenschaft sich nicht dagegen opponiren, der Harmonie mit anerkannten Naturgesetzen oder auch Theorien und Hypothesen wegen die Ansichten modificirt, halte ich für ebenso richtig und nothwendig. Es scheint mir daher zweckmässig jetzt, wo wir in der Entwicklungsgeschichte inmitten einer durchgreifenden Reform angelangt sind, Ihnen einige der nicht ausschliesslich chemischen Gründe vorzuführen, welche zu Gunsten des Laurent und Gerhardt'schen Systems sprechen. Ich beschränke mich dabei auf Thatsachen, welche die Theilbarkeit des Moleküls von Elementen zu bestätigen scheinen, weil gerade diese Hypothese,

nachdem sie schon wiederholt ausgesprochen worden war, noch immer keinen Anklang fand.

Unter den für die Chemie gewiss sehr werthvollen Resultaten, welche Favre und Silbermann 1846 in ihrer Arbeit über Verbrennungswärmen [1]) niederlegten, befindet sich ein sehr eigenthümliches Factum, das hier angeführt zu werden verdient. Beim Verbrennen von Kohle in Sauerstoffgas entsteht nämlich weniger Wärme, als bei Anwendung von Stickoxydgas. Favre und Silbermann glaubten diese sehr auffallende Thatsache nur durch die Hypothese erklären zu können, dass in beiden Fällen neben der Kohlensäurebildung eine Zersetzung vor sich gehe, d. h. eine Trennung vorher verbundener Atome; danach müssen also auch in den frei vorkommenden Sauerstoffgaspartikeln mehrere (zwei) Atome angenommen werden, und die zu ihrer Zersetzung verbrauchte Wärmemenge muss grösser sein, als die, welche zur Abscheidung des Sauerstoffs vom Stickstoff absorbirt wird.

Brodie kommt durch eine, sich auf chemische Verbindung und Zersetzung beziehende Hypothese zu der Theilbarkeit des Wasserstoffmoleküls [2]). Ihm erscheint der Gegensatz, der nach den damals herrschenden Ansichten zwischen der Bildung von Verbindungen und der Abscheidung von Elementen besteht, nicht in der Natur begründet. Für ihn ist jede Verbindung nur die Folge einer Zersetzung, so wie diese nur durch neue Verbindungen veranlasst sein kann. Die Richtigkeit dieser Idee wird an verschiedenen Beispielen zu beweisen gesucht, wobei gewisse Zeichen und Ausdrücke eingeführt werden, welche den Gegensatz (allgemeiner das Verhältniss) der sich verbindenden Atome anschaulich machen sollen. Nach Brodie besteht zwischen diesen eine Beziehung (Polarität) derart, dass das eine dem anderen gegenüber als positiv oder negativ bezeichnet wird. Diese Beziehung, welche von Brodie auch chemische Differenz genannt wird, hängt von der Beschaffenheit

[1]) Comptes rendus XXIII, 200. — [2]) Philos. Trans. 1850, II, 759.

aller derjenigen Partikeln ab, mit denen das betreffende Atom derzeit verbunden ist.

Zum besseren Verständniss lasse ich einige der von Brodie angegebenen Belege folgen: Silber verbindet sich nicht direct mit Sauerstoff, während Chlorsilber durch Kali unter Silberoxydbildung zerlegt wird. Dies rührt nach Brodie daher, dass erst durch die Verbindung mit Chlor resp. Kalium, Silber und Sauerstoff die zur Verbindung nöthige Polarität erhalten:

Er schreibt $\overset{+}{Ag}\overset{-}{Cl} + \overset{+}{K}\overset{-}{O} = Ag\,O + K\,Cl$[3].

Nach Faraday[4]) wird ganz trockner kohlensaurer Kalk selbst bei den höchsten Temperaturen nicht zersetzt, während bei Gegenwart von Wasser die Zerlegung sofort beginnt, ebenso soll nach Millon[5]) Schwefelsäureanhydrid über Kaliumoxyd destillirt werden können, und die Salzbildung erst bei Zusatz von Wasser beginnen. Brodie schreibt:

$$\overset{+}{K}\overset{-}{O} + \overset{+}{H}\overset{-}{SO_4} = H\,O + K\,S\,O_4.$$

Besonders hier erkennt man deutlich, warum Brodie glaubt, dass die Verbindung stets von einer Zersetzung begleitet ist, während das vorhergehende Beispiel auch den umgekehrten Satz zu rechtfertigen scheint. Damit ist aber die Existenz freier elementarer Atome unverträglich, weshalb Brodie nachzuweisen bemüht ist, dass dieselben stets in Paaren auftreten und sich dann untereinander verbinden. Das schlagendste der von ihm angeführten Beispiele ist die Wasserstoffentwicklung, welche bei der Behandlung des von Wurtz entdeckten Kupferwasserstoffs[6]) mit Salzsäure entsteht:

$$\overset{+}{Cu_2}\overset{-}{H} + \overset{+}{H}\overset{-}{Cl} = \overset{+}{Cu_2}\overset{-}{Cl} + \overset{+}{H}\overset{-}{H}.$$

Dass eine solche durch Behandlung des Metalls mit der Säure nicht beobachtet wird, soll daher rühren, dass dem

[3]) H = 1, O = 8, K = 39, Ag = 108, C = 6 etc. — [4]) Die Angabe ist jetzt als falsch nachgewiesen, vergl. Gay-Lussac, Ann. de Chim. et de Phys. LXIII, 219. — [5]) Diese von Brodie citirte Thatsache habe ich in Millon's Abhandlungen nicht finden können. — [6]) Ann. der Chemie und Pharm. LII, 256.

Wasserstoff in der Salzsäure stets dieselbe Art von Polarität zukommt [7]).

So erklärt sich auch die Bildung von Stickstoff durch Erhitzen von salpetrigsaurem Ammoniak:

$$\overset{+}{N}\overset{-}{O_4}\overset{+}{H_4}\overset{-}{N} = 4HO + \overset{+}{N}\overset{-}{N}.$$

Ganz besonders eignet sich diese Betrachtungsweise zur Erklärung der damals theilweise schon gekannten und hauptsächlich durch Brodie selbst studirten Reductionen mittelst Wasserstoffsuperoxyd [8]). Das Auftreten von Sauerstoffgas ist ihm eine Folge der verschiedenen Polaritäten, welche dieses Element in den zwei Oxyden besitzt:

Man hat z. B. $\overset{+}{H}\overset{-}{O}\overset{+}{O} + \overset{-}{Ag_{1/2}}\,\overset{+}{Ag_{1/2}}\,\overset{-}{O} = HO + \overset{+}{O}\overset{-}{O} + Ag.$

Aehnlich soll die Reduction des übermangansauren und des chromsauren Kalis verlaufen. Immer werden zwei Atome gleichzeitig in Freiheit gesetzt, die sich in Folge ihrer chemischen Differenz mit einander verbinden [9]).

Auch die Entdeckung des Ozons durch Schönbein [10]), die Erkennung seiner Natur als isomere Modification des Sauerstoffs [11]), besonders der Nachweis, dass es verdichteter Sauerstoff ist, wie dies von Andrews und Tait [12]) auf Grund sehr interessanter Versuche zuerst behauptet, namentlich aber durch Soret nachgewiesen wurde [13]), sprechen zu Gunsten der Hypothese von der Theilbarkeit der elementaren Moleküle. Hat das Ozon, wie dies aus Soret's Untersuchungen hervorgeht, das $1\frac{1}{2}$fache specifische Gewicht des Sauerstoffs, so müssen die kleinsten Partikeln dieses Gases mindestens 2 Atome enthalten,

7) Vergl. Wurtz, Leçons sur quelques points de philosophie chimique p. 64. — 8) Phil. Trans. 1850, II. Abth. 759. — 9) Vergl. auch die Erklärung, welche Wurtz von der Thatsache gibt, dass die Verbindung des Stickstoffs und Sauerstoffs viel leichter bei Gegenwart von Wasserstoff vor sich geht (Wurtz, Leçons p. 65). — 10) Pogg. Ann. der Phys. und Chem. L, 616; LIX, 240, LXIII, 250, LXV, 69, 161, 190 etc., vergl. „Ueber das Ozon" Basel 1844. — 11) Archives des sciences phys. et natur. Genève XII, 315, XVII, 61; XVIII, 153. — 12) Ann. der Chem. u. Pharm. CIV, 128, CXII, 185; Annales de Chim. et de Phys. (3) LII, 333 und LXII, 101. — 13) Ann. der Chemie und Pharm. CXXXVIII, 145; Supplementband V, 148.

während die des Ozons aus 3 Atomen bestehen. Ist aber diese Annahme für den Sauerstoff zugegeben, so kann sie für die anderen Elemente nicht wohl umgangen werden. Die verschiedenen Dampfdichten, welche für den Schwefel gefunden wurden[14]), können nur so erklärt werden, dass das Molekül bei niedriger Temperatur aus dreimal so viel Atomen besteht, wie bei sehr hoher Temperatur.

Es ist gewiss nicht ohne Interesse, dass Clausius im Jahre 1857 durch die mechanische Wärmetheorie auf eine Theilbarkeit des physikalischen Moleküls geführt wurde[15]). Da nach dieser Theorie die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung zweier Gase für gleiche Volumina und gleichen Druck der absoluten Temperatur proportional ist, so schloss Clausius, dass die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der einzelnen Moleküle aller Gase bei gleichen Temperaturen dieselbe sei, was die Erfüllung der Avogadro'schen Hypothese voraussetzt.

Die Zahl der Thatsachen, welche zu Gunsten derselben sprechen und den verschiedenen Zweigen der Naturwissenschaft angehören, liesse sich noch vermehren; ich beschränke mich auf die Angaben dieser und gehe zu chemischen Gründen über, welche schliesslich doch allein die Anerkennung der Hypothese zur Folge hatten. Unter diesen nehmen die Versuche, welche jetzt ausgeführt wurden und zu dem Begriff des chemischen Moleküls führten, entschieden die erste Stelle ein. Ich will nicht behaupten, dass dieser Begriff bisher nicht vorhanden war; er trat nur jetzt in einer viel bestimmteren Form auf. Diese Behauptung wird wohl dadurch gerechtfertigt, dass ich die Thatsachen und Hypothesen, welche vor Williamson bestanden, und einen Einfluss auf die Bestimmung der Molekulargrösse mittelst chemischer Mittel übten, hier zusammenstelle.

[14]) Siehe Dumas: Annales de Chim. et de Phys. (2) L, 170, und Deville und Troost, Comptes rendus XLIX, 239. — [15]) Pogg., Ann. der Phys. und Chem. C, 353.

Die atomistische Theorie gab dazu den ersten Anhalt; es musste doch die Formel jeder Verbindung durch ganze Multiplen der Atomgewichte ausdrückbar sein, was freilich, so lange diese nicht mit Sicherheit bestimmt waren, keine zwingenden Consequenzen hatte, da man im Nothfalle auch das Atomgewicht eines Bestandtheils hätte verändern können. Unbestreitbar war aber bei einer auch nur einigermassen consequenten Durchführung der Atomistik ein gewisser Connex zwischen den verschiedenen Formeln vorhanden. Ein solcher Zusammenhang wurde namentlich durch Laurent und Gerhardt bei organischen Verbindungen in höherem Masse erreicht. Mir scheint aus der Kerntheorie hervorzugehen, dass Laurent die Anzahl der Kohlenstoffatome im Radical so lange unverändert annahm[16]), bis Kohlenstoff in irgend einer Form austrat; Gerhardt hat diese Regel, welche freilich nicht immer richtig ist, zuerst klar ausgesprochen[17]), und Sie werden mir zugeben, dass durch dieselbe die Molekulargewichte ganzer Reihen von Verbindungen durch die Kenntniss dieser Grössen bei einigen Körpern gegeben waren. Das sogenannte Gesetz der paaren Atomzahlen gab ein weiteres Kriterium für die kleinste Formel; vielfach haben Laurent und Gerhardt dadurch Veranlassung gefunden, bisher angenommene Atomgewichte zu ändern.

Einen sehr bedeutenden und fördernden Einfluss übte der Begriff der mehrbasischen Säuren auf die Feststellung der Formel aus, wie sich ja auch Liebig, der denselben zuerst bestimmt auffasste, veranlasst sah, das Atomgewicht der Weinsäure zu verdoppeln[18]), um der chemischen Natur dieser Substanz Genüge zu thun. Für eine Classe von Körpern, für die Säuren, war die Erkenntniss der Kriterien für Polybasicität, welche wir Liebig, Laurent und Gerhardt verdanken, von ebenso grosser Tragweite, wie die späteren Versuche Williamson's für andere Gruppen von Verbindungen.

[16]) Vergl. p. 153. — [17]) Journ. für praktische Chemie XXVII, 439. — [18]) Ann. der Chem. und Pharm. XXVI, 154.

Die Substitutionserscheinungen trugen dazu bei, die Moleküle verschiedener Verbindungen mit einander vergleichen zu können, wie solches leicht begreiflich ist: oft musste man die Formel eines Körpers verdoppeln oder verdreifachen, um nicht in den aus ihm durch Einwirkung von Chlor etc. entstehenden Producten Theile von Atomen annehmen zu müssen. Bindend wurden diese Thatsachen erst durch die gleichzeitig von Dumas eingeführten unitaren Anschauungen und durch die oben angeführte Gerhardt'sche Regel. Für die Gegner dieser Ansichten war dem nicht so, wie ich Ihnen durch ein Beispiel beweisen werde. Kurz nach der Entdeckung der Alkoholradicale durch Kolbe [19]), stellte Frankland [20]) das Methyl durch Einwirkung von Zink auf Jodmethyl dar und regte zu der Frage an, ob die ihm zugehörige Formel $C_2 H_3$ oder $C_4 H_6$ sei, was zu sehr wichtigen Discussionen führte [21]). Frankland, welcher der ersteren Ansicht war, suchte ihre Richtigkeit durch Versuche zu beweisen, indem er das Methyl und den Aethylwassertoff der Einwirkung des Chlors aussetzte [22]). In beiden Fällen erhielt er Substitutionsproducte der Formel $C_4 H_5 Cl$ ($C = 6$) entsprechend, von denen er keine wesentlichen Verschiedenheiten angibt, während er sie mit Aethylchlorür isomer hält [23]). Damit nicht zufrieden, treibt Frankland die Einwirkung des Chlors noch weiter und glaubt dem aus Methyl jetzt entstehenden Körper die Formel $C_2 H_2 Cl$ beilegen zu müssen. Die Existenz des ersten Substitutionsproducts war für Frankland kein Grund, das Molekül des Methyls $= C_4 H_6$ anzunehmen; indem er den bei Anwendung von wenig Chlor entstehenden Körper $C_2 H_3 + C_2 {H_2 \atop Cl}$ formulirte, glaubte er den Thatsachen Rechnung zu tragen.

19) Ann. der Chem. u. Pharm. LXIX, 257. — 20) Ibid. LXXI, 171 u. 213; vergl. auch Frankland und Kolbe, Ann. der Chem. u. Pharm. LXV, 271. — 21) Vergleiche z. B. Hofmann, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXVII, 161. Es ist nicht uninteressant zu sehen, dass Laurent schon vor der Entdeckung der Alkoholradicale für dieselben, falls sie gefunden würden, die heute angenommene Formel vorschlägt (Ann. de Chim. et de Phys.) (3) XVIII, 266). — 22) Ann. der Chemie und Pharm. LXXVII, 221. — 23) Vergl. auch Kolbe und Frankland, Ann. d. Chem. und Pharm. LXV, 279.

Laurent, Gerhardt und Hofmann waren anderer Ansicht, ihnen war der Begriff des chemischen Moleküls zugänglicher; sie versuchen den Gegnern ihre Ideen in dieser Beziehung deutlich zu machen, doch scheint es ihnen nicht gelungen zu sein, jene zu überzeugen. Noch fehlten sprechende Versuche. Gerhardt hatte Hunderte von Beispielen nöthig, um zu zeigen, dass H_4O_2 und nicht H_2O, den Formeln N_2H_6 und H_2Cl_2 entspricht. Schwerfällig ist auch der Nachweis Laurent's in Bezug auf die Verdoppelung der Molekulargewichte von Wasserstoff, Chlor etc. Trotzdem ist nicht zu leugnen, dass diese Chemiker damals schon die richtigen Ideen hatten, und zweifle ich nicht, dass auch sie aus den Thatsachen, welche von Williamson jetzt entdeckt und so vortrefflich ausgebeutet wurden, die für unsere Wissenschaft so fruchtbaren Consequenzen gezogen hätten.

Durch Einwirkung von Kaliumäthylat auf Jodäthyl hatte Williamson gehofft, die Synthese von Alkoholen ausführen zu können [24]): Aethyl sollte an die Stelle von Kalium treten und so äthylirter Aethylalkohol entstehen, eine Idee, die vollständig im Geist der Zeit lag. Wurtz hatte kurz vorher [25]) das Aethylamin entdeckt, das er als ein substituirtes Ammoniak auffasste, welche Ansicht durch die von Hofmann gefundene interessante Bildungsweise dieses und ähnlicher Körper [26]) bestätigt wurde. Frankland versuchte bereits mit dem von ihm dargestellten Zinkäthyl [27]) die Einführung von Alkoholradicalen in organische Körper [28]). Allein Williamson's Versuch gab unerwartete Resultate; statt eines Alkohols erhielt er Aether. Er versteht aber, seine Ideen, die nach einer ganz anderen Richtung gelenkt waren, den Resultaten anzupassen, und erkennt sofort die volle Wichtigkeit seines Versuchs. Er erklärt die Bildung des Aethers unter den von ihm benutzten Bedingungen, dann aber auch die Aetherbildung überhaupt und

[24]) Ann. der Chemie und Pharm. LXXVII, 37. — [25]) Comptes rendus XXVIII, 224. — [26]) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 129 etc. — [27]) Ibid. LXXI, 213; LXXXV, 329. — [28]) Ibid. LXXXV, 354.

beweist die Richtigkeit seiner Ideen durch eine Reihe glänzender Experimente.

Man war damals über die Formel von Alkohol und Aether verschiedener Ansicht. Liebig's Aethyltheorie zufolge hatte man ziemlich allgemein Alkohol $C_4 H_{12} O_2$ und Aether $C_4 H_{10} O$ ($C = 12, O = 16$) geschrieben; jetzt hatte man vielfach mit den Atomgewichten die Formeln halbirt; Alkohol wurde $C_4 H_6 O_2$ und Aether $C_4 H_5 O$ ($C = 6, O = 8$), während Gerhardt diesen Körpern die Symbole $C_2 H_6 O$ und $C_4 H_{10} O$ ($C = 12$, $O = 16$) zulegte. Laurent hatte ausserdem schon 1846 darauf aufmerksam gemacht [29]), dass Alkohol und Aether, ebenso wie Kaliumoxyd und Kalihydrat vom Wasser ableitbar seien [30]). Er schrieb

HHO	EtHO	EtEt O	KHO	KKO
Wasser	Alkohol	Aether	Kalihydrat	Kaliumoxyd

Williamson sah ein, dass nur die letzte Auffassung mit seinem Versuch übereinstimmte. Die Gleichung, welche die von ihm entdeckte Reaction ausdrückte, formulirte er:

$$C_2 {}^{H_5}_{K} O + C_2 H_5 J = {}^{C_2 H_5}_{C_2 H_5} O + K J \quad (C = 12)$$

Um die gegnerische Ansicht zu bekämpfen, nach der man hätte schreiben müssen

$$C_4 H_5 O . K O + C_4 H_5 J = 2 (C_4 H_5 O) + K J$$

und bei welcher man voraussetzte, dass das Kaliumalkoholat eine Verbindung von Kali mit Aether sei, aus der sich bei der Zersetzung der letztere abschied, während gleichzeitig ein zweites Atom derselben Substanz aus Jodäthyl entstand, führte Williamson die Reaction mit Jodmethyl aus. Er erwartete einen Methyläthyläther zu erhalten, während der zuletzt angeführten Auffassung gemäss ein Gemenge von Methyl- und Aethyläther entstehen musste. Der Versuch war demnach entscheidend und rechtfertigte Williamson's Hypothese; sowohl bei

29) Annales de Chimie et de Phys. (3) XVIII, 266. — 30) Griffin beansprucht die Priorität der Ansicht von Wasser in den Alkalien für sich, siehe Griffin, Radical Theory.

der Einwirkung von Jodmethyl auf Kaliumäthylat, wie von Jodäthyl auf Kaliummethylat entstand der sogenannte gemischte Methyläthyläther:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ K \end{matrix} O + JCH_3 = \begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} O + JK$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ K \end{matrix} O + JC_2H_5 = \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} O + JK$$

Diese Versuche waren für Williamson ein Beweis, dass der Aether aus dem Alkohol durch Vertretung eines Atoms Wasserstoff durch Aethyl entsteht, dass er also im Molekül mehr Kohlenstoffatome enthält, als der Alkohol. Die Entstehung der gemischten Aether war für ihn ein Grund, jede andere Ansicht auszuschliessen.

Es handelte sich jetzt darum, auch die Entstehung des Aethers unter bekannten Umständen, namentlich durch Behandlung von Alkohol mit Schwefelsäure, zu erklären, und auch diese Frage findet ihre Lösung durch Williamson, nachdem man sich schon Jahrzehnte mit derselben beschäftigt hatte. Anfangs hatte man die Aetherbildung, als durch Wasserentziehung des Alkohols hervorgebracht, aufgefasst [31]). Diese Ansicht vertrug sich sehr gut mit Dumas' Aetherintheorie. Hennel, obgleich Anhänger derselben, hielt die Erklärung mit der Bildung der Weinschwefelsäure, welche er beobachtete, nicht vereinbar [32]); auch war sie im Widerspruch mit der Thatsache, dass Wasser gleichzeitig mit Aether überdestillirt. Namentlich war es Liebig, der eine neue Theorie der Aetherbildung durch mannigfaltige Versuche begründete [33]). Derselbe wies nach, dass die Entstehung der Aethylschwefelsäure der Entstehung von Aether vorangeht, und nach ihm entzieht die Schwefelsäure dem Alkohol nicht Wasser, sondern Aether, der sich mit der Schwefelsäure vereinigt. Die Aethylschwefelsäure wurde ja da-

[31]) Vergl. besonders Fourcroy und Vauquelin; Scherer, Journal VI, 436; ferner Gay-Lussac Annales de Chim. XCV, 311 und Annales de Chim. et de Phys. II, 98. — [32]) Annales de Chim. et de Phys. XXXXIX, 190. — [33]) Annalen der Chem. u. Pharm. IX, 31, XIII, 27, XXIII, 31.

mals als Verbindung dieser beiden Körper angesehen, als ein saures Salz des Aethyloxyds.

Es war Aethylschwefelsäure $= C_4 H_{10} O + 2 SO_3 + H_2 O$
$(C = 12, O = 16, S = 32)$.

Nach Liebig's Versuchen spaltet sich die Aethylschwefelsäure zwischen 127⁰ und 140⁰ in Aether und Schwefelsäure. Die auffallende Erscheinung, dass ein Körper bei derselben Operation entsteht und sich zersetzt, erklärte Liebig durch die Annahme, dass die Bildung nur an den Stellen vor sich ging, wo der Alkohol zutropfte, also die Temperatur bis auf den Siedepunkt dieses Körpers abgekühlt war. Der Aetherbildungsprocess beruhte also nach Liebig auf einer Verbindung der Schwefelsäure mit dem Aether des Alkohols, welche Verbindung an höher erhitzten Stellen der Flüssigkeit in die Bestandtheile zerlegt wird; es destillirt dann der Aether über und mit ihm verdampft das Wasser, welches bei der Entstehung der Aethersäure abgeschieden wird.

Dieser Theorie gegenüber stellte Berzelius[34]) eine andere Ansicht auf, welche besonders durch Mitscherlich vertreten und ausgeführt wurde[35]). Dieser zufolge wirkt die Schwefelsäure durch Contact; sie nimmt keinen Theil an der Reaction; durch katalytische Kraft zerlegt sie den Alkohol in Aether und Schwefelsäure. Dieses war ein Ausdruck der Thatsachen durch besonders gewählte Worte, der aber nicht wohl eine Erklärung genannt werden kann. Eine solche war in Liebig's Hypothese enthalten, welche ziemlich allgemein angenommen und erst bezweifelt wurde, nachdem Graham 1850 nachgewiesen hatte[36]), dass Alkohol und Aethylschwefelsäure zur Aetherbildung nothwendig sind, dass letztere aber allein selbst beim Erhitzen auf 143⁰ keinen Aether erzeugt, sondern sich bei Gegenwart von Wasser in Alkohol und Schwefelsäure zerlegt.

[34]) Berzelius' Jahresbericht XV, 245. — [35]) Poggendorff, Annalen der Phys. und Chem. LIII, 95; LV, 209. — [36]) Annalen der Chemie und Pharm. LXXV, 108; vergl. Journal de pharm. (3) XVIII, 30.

Diese Thatsache weiss Williamson sehr gut zu verwenden; sie wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix} SO_4 + \begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix} O = \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} SO_4 + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} O$$

Aethylschwefelsäure — Alkohol — Schwefelsäure — Aether

während die Bildung der Aethersäure folgender Gleichung entspricht:

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} SO_4 + \begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix} O = \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} O + \begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix} SO_4$$

Wird dieselbe von rechts nach links gelesen, so ist sie eine Interpretation des Graham'schen Versuchs, der Zersetzung der Aethylschwefelsäure durch Wasser in Alkohol und Schwefelsäure. Dass beim Erhitzen von Aethylschwefelsäure kein Aether entsteht, war verständlich, sobald man die verdoppelte Formel des Aethers zugab.

Williamson aber, nicht zufrieden, die Richtigkeit seiner Ideen durch die Uebereinstimmung mit den bekannten Thatsachen gezeigt zu haben, erfindet neue Experimente, um dieselben zu prüfen [37]). Der eingeschlagene Weg ist der gleiche wie früher: er wählt die zwei auf einander einwirkenden Körper aus Gruppen mit verschiedener Anzahl von Kohlenstoffatomen, lässt also jetzt Aethylschwefelsäure auf Amylalkohol reagiren, was ihm den erwarteten Aethylamyläther liefert:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix} SO_4 + \begin{matrix} C_5H_{11} \\ H \end{matrix} O = \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} SO_4 + \begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_2H_5 \end{matrix} O$$

Er studirt ausserdem die Einwirkung von Schwefelsäure auf Gemische von Aethyl und Amylalkohol, wobei er die Bildung von drei Aethern nachweisen kann; von Aethyl-, Amyl- und Aethylamyläther. In diesen Reactionen findet er „die beste Auskunft für die Art, wie die Schwefelsäure bei der Bildung von gewöhnlichem Aether wirkt. Es entsteht Essigäther ebenso aus Essigsäure, wie Aether aus Alkohol durch Vertretung eines

[37]) Annalen der Chemie und Pharm. LXXXI, 73.

Atoms Wasserstoff durch Aethyl. Und wenn man eine Säure so definirt, dass sie einen durch Metalle oder Radicale vertretbaren Wasserstoff enthält, so kann der Alkohol hinsichtlich dieser Reactionen wie eine Substanz betrachtet werden, die sich wie eine Säure verhält."

Eine weitere Consequenz von Williamson's Versuchen war die Feststellung der Molekulargrösse der Essigsäure; diese entsteht nach ihm aus Alkohol durch Vertretung von zwei Wasserstoffatomen des Aethyls durch ein Atom Sauerstoff; es wird durch Oxydation das Radical C_2H_5 Aethyl in C_2H_3O Othyl übergeführt. Jetzt wird die Essigsäure als Wasser aufgefasst, in welchem ein Atom Wasserstoff durch Othyl vertreten ist. Damit schien die von Kane festgestellte Formel des Acetons [38] $C_6H_{12}O_2$ nicht in Uebereinstimmung; sie war übrigens schon halbirt worden, und Williamson suchte das Entstehen dieses Körpers bei der Destillation von essigsauren Salzen durch die Gleichung zu erklären:

$$\begin{matrix} C_2H_3O \\ K \end{matrix} O + \begin{matrix} C_2H_3O \\ K \end{matrix} O = \begin{matrix} CO.KO \\ K \end{matrix} O + \begin{matrix} C_2H_3O \\ CH_3 \end{matrix}$$

Nach ihm wird also bei der Reaction das Kaliumperoxyd durch ein Methyl aus dem Othyl vertreten. Auch hier controllirt er sich durch Anwendung der schon erwähnten Methode. Er destillirt Gemenge von essigsaurem und valeriansaurem Salze, wodurch er gemischte Acetone erhält:

$$\begin{matrix} C_2H_3O \\ K \end{matrix} O + \begin{matrix} C_5H_9O \\ K \end{matrix} O = \begin{matrix} COKO \\ K \end{matrix} O + \begin{matrix} C_5H_9O \\ CH_3 \end{matrix}$$

Diese für die Chemie so fruchtbare Abhandlung schliesst Williamson mit den Worten: „Die hier angewendete Methode, die rationelle Constitution der Körper durch Vergleichung mit Wasser festzustellen, scheint mir grosser Ausdehnung fähig zu sein, und ich stehe nicht an zu sagen, dass ihre Einführung durch Vereinfachung unserer Ansichten und durch Feststellung

[38] Annalen der Chemie und Pharm. XXII, 278.

eines gemeinsamen Vergleichungspunkts zur Beurtheilung chemischer Reactionen nützen wird."

Der „*terme de comparaison*", den schon Laurent vergeblich gesucht hatte, war also jetzt gefunden; man musste sich die Körper aus dem Wasser entstehend denken, wie denn auch Williamson dieses 1851 in seiner berühmten Abhandlung über Salze[39]) als Typus für alle Verbindungen vorschlägt. Seine Methode der Feststellung von Molekulargrössen ist eine rein chemische; er denkt sich die Körper aus dem Wasser durch Vertretung von ein oder zwei Wasserstoffatomen entstanden. Indem er seine Ansichten an den schon bekannten Thatsachen und durch neue Versuche prüft, erhalten dieselben, ich möchte fast sagen, zwingende Berechtigung. Dabei sind seine Experimente nicht willkührlich gewählt, sondern sie sind stets durch dieselbe Art logischer Schlussfolgerung hervorgerufen. Er hat den denkenden Chemikern ein Mittel an die Hand gegeben, die Molekulargrössen der Körper auf chemischem Wege zu bestimmen. Von welch allgemeiner Anwendbarkeit die von ihm entdeckte Methode ist, zeigen uns die schönen Versuche von Gerhardt, den sie zu der Darstellung der gemischten Anhydride führt[40]), und von Wurtz, der sie mit gleichem Erfolge zur Feststellung der Formeln der Alkoholradicale benutzt[41]). Auch die Art, wie Friedel und Crafts[42]) die Molekulargrösse des Kieselsäureäthers bestimmt haben, beruht auf einem Ideengang, welcher den Chemikern erst nach dem Bekanntwerden der Williamson'schen Untersuchungen klar wurde.

Es darf hier nicht unerwähnt bleiben, dass Chancel nur wenige Monate nach Williamson's Publication, am 7. October 1850 eine Abhandlung veröffentlichte[43]), in welcher er durch ähnliche Experimente wie dieser zu denselben Resultaten gelangte. Chancel destillirt äthylschwefelsaures Kalium mit

39) Journal of the chemical Society IV, 350. — 40) Annales de Chimie et de Phys. (3) XXXVII, 332; Annalen der Chemie u. Pharm. LXXXII, 127, LXXXIII, 112, LXXXVII, 57 u. 149. — 41) Annalen der Chemie u. Pharm. XCVI, 364. — 42) Annales de Chim. et de Phys. (4) t. IX. — 43) Comptes rendus XXXI, 521.

Kalium-Aethylat und Methylat, und erhält so den Aethyl- und den Aethylmethyläther. Ihm eigenthümlich ist die Art, das Molekulargewicht der zweibasischen Säuren festzustellen, obgleich sie im Princip mit Williamson's Methode zusammenfällt. Chancel stellt durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kali mit methylkohlensaurem oder methyloxalsaurem Kali die Aethylmethyläther der Kohlensäure und Oxalsäure dar. Die Reactionen werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt.

$$CO_3\begin{pmatrix}H\\CH_2\end{pmatrix}K + SO_4\begin{pmatrix}H\\C_2H_4\end{pmatrix}K = CO_3\begin{pmatrix}H\\CH_2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}H\\C_2H_4\end{pmatrix} + SO_4K_2$$

$$C_2O_4\begin{pmatrix}H\\CH_2\end{pmatrix}K + SO_4\begin{pmatrix}H\\C_2H_4\end{pmatrix}K = C_2O_4\begin{pmatrix}H\\CH_2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}H\\C_2H_4\end{pmatrix} + SO_4K_2.$$

Williamson's und Chancel's Versuche waren von der grössten Bedeutung für die Entwicklung der Wissenschaft, denn unsere heutigen Ansichten beruhen auf dem Begriff des chemischen Moleküls. Leider ist es nicht immer möglich, dieses mit derselben Schärfe festzustellen, wie in den oben betrachteten Fällen. Es hat sich aber herausgestellt, dass mit wenigen Ausnahmen, auf die wir später zurückkommen werden, das chemische Molekül übereinstimmt mit dem aus dem Volum bestimmten bei Zugrundelegung der Avogadro'schen Hypothese. Dies führte zur Annahme der allgemeinen Identität von physikalischem und chemischem Molekül, wodurch ein neues und fast immer ausreichendes Mittel zur Erkenntniss der so wichtigen Molekulargrössen gegeben ist.

Allein auch nach anderer Richtung übten Williamson's Versuche und Anschauungen einen Einfluss aus; ich meine in Bezug auf die Ansichten über die Constitution der Verbindungen. Es ward jetzt eine Verschmelzung der neueren Radical- oder Resttheorie mit Dumas' Typentheorie angebahnt, aus welcher die neuere, die Gerhardt'sche Typentheorie entstand. Freilich waren bei dieser Entwicklung auch die Arbeiten anderer Gelehrten von mindestens ebenso grosser Bedeutung, besonders da sie theilweise schon früher ausgeführt worden waren, und diese wollen wir daher jetzt näher ins Auge fassen.

Wurtz erhielt 1849 bei der Behandlung von Kali mit Cyansäureäther, Cyanursäureäther und den von ihm aus diesen dargestellten substituirten Harnstoffen, Basen, dem Ammoniak äusserst ähnlich, welche ihr Entdecker mit diesem verglich, indem er sie als Ammoniak auffasste, in welchem ein Atom Wasserstoff durch die Radicale Methyl, Aethyl, Amyl etc. vertreten ist[44]). Es lag in dieser Anschauung ein wesentlicher Fortschritt, es war der erste erfolgreiche Versuch in die Typen Radicale einzuführen[45]). Dass Liebig schon 1839 eine ähnliche Auffassung für die damals noch hypothetischen Körper aussprach[46]), beweist wohl dessen genialen Forscherblick, kann aber Wurtz' Verdienst nicht beeinträchtigen.

Durch Hofmann's Methode der Darstellung dieser künstlichen Basen[47]) erhielten Wurtz' Ansichten über die Constitution dieser Körper eine wesentliche Stütze. Es gelang dem grossen Experimentator, durch Behandlung der Alkoholjodüre mit Ammoniak die Radicale in dieses einzuführen, und haben seine Versuche eine um so grössere Bedeutung, als er auch secundäre, tertiäre und schliesslich vom Chlorammonium, und Ammoniumoxydhydrat ableitbare Basen darstellen lehrte.

Man hat $$N\,H_3 \quad + J\,C_2H_5 = N\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}, HJ$$

$$N\begin{matrix}H_2\\C_2H_5\end{matrix} + J\,CH_3 = N\begin{matrix}C_2H_5\\C\,H_3\\H\end{matrix}, HJ$$

$$N\begin{matrix}H\\C_2H_5\\C\,H_3\end{matrix} + J\,C_5H_{11} = N\begin{matrix}C_2H_5\\C\,H_3\\C_5H_{11}\end{matrix}, HJ$$

$$N\begin{matrix}C_2H_5\\C\,H_3\\C_5H_{11}\end{matrix} + J\,C_2H_5 = N\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\C\,H_3\\C_5H_{11}\end{matrix}\ J$$

44) Comptes rendus XXVIII, 224, 323, XXIX, 169, 186; Ann. der Chemie und Pharm. LXXI, 330. — 45) Vergl. übrigens Laurent Annales de Chim. et de Phys. XVII, 266. — 46) Handwörterbuch d. Chemie von Liebig, Poggendorff u. Wöhler, I, 698. — 47) Ann. der Chemie und Pharm. LXVI, 129, LXVII, 61 u. 129, LXX, 129, LXXIII, 180, LXXIV, 1, 33, 117, LXXV, 356, LXXVIII, 253, LXXIX, 11.

$$N\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\ CH_3\\ C_5H_{11}\end{matrix}J + KHO = KJ + N\begin{matrix}H\\ (C_2H_5)_2\\ CH_3\\ C_5H_{11}\end{matrix}O$$

Ich will nicht unerwähnt lassen, dass Paul Thénard schon 1845 die organischen Phosphorverbindungen entdeckt hatte[48]), dass diese aber ihre richtige Interpretation jetzt erst erhielten[49]).

Von anderen im Anfang der fünfziger Jahre ausgeführten Untersuchungen, welche zur Aufstellung der neueren Typentheorie beitrugen, erwähne ich noch die Entdeckung der Säurechloride durch Cahours[50]), der Anhydride einbasischer organischer Säuren durch Gerhardt, Williamson's Arbeiten über zweibasische Säuren und schliesslich die Darstellung der Säureamide von Gerhardt und Chiozza[51]).

Gerhardt hatte sofort die Tragweite der Williamson'schen Untersuchungen verstanden; dieses ist um so weniger erstaunlich, als er in denselben nur eine Bestätigung der von ihm und Laurent schon früher vertretenen, aber niemals mit dieser Schärfe ausgesprochenen Ansichten erkennen konnte[52]). Er sah ein, dass sich Williamson's Reaction der Aetherbildung auch auf die einbasischen Säuren anwenden lasse, und dass man auf diese Weise die Oxyde oder Anhydride derselben erhalten müsse[53]). Der Versuch gelang, und so war es denn Gerhardt, der ebenso wie Laurent die Existenz der Anhydride einbasischer Säuren geläugnet hatte, vorbehalten, diese Ansicht durch seine eigene Untersuchung zu widerlegen; freilich hatte er früher nur die Unmöglichkeit ausgesprochen, einem Molekül Säure ein Molekül Wasser zu entziehen, und dieser Satz blieb bestehen. Gerade er zeigte, dass stets zwei Moleküle zur Anhydridbildung zusammentreten, und die Beweisführung gelang

48) Comptes rendus XXI, 145, XXV, 892. — 49) Vergl. Frankland, Ann. der Chemie u. Pharm. LXXI, 215. — 50) Ibid. LXX, 39. — 51) Schon zwanzig Jahre früher hatten Liebig und Wöhler das Benzoylchlorür und Benzoylamid dargestellt; siehe Annalen der Chemie u. Pharm. III, 249. — 52) Siehe dessen Reclamation: Ann. der Chemie u. Pharm. XCI, 198. — 53) Annales de Chimie et de Phys. XXXVII, 332.

ihm nach der Williamson'schen Methode. Durch Behandlung von essigsaurem Kali mit Acetylchlorür erhielt Gerhardt das Essigsäureanhydrid:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ K \end{matrix}\right\} O + C_2H_3OCl = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O + KCl$$

Durch Anwendung von Benzoylchlorür das intermediäre Anhydrid von Benzoë- und Essigsäure:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ K \end{matrix}\right\} O + C_7H_5OCl = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} O + KCl$$

Ehe ich mich zu den von Gerhardt und Chiozza gemeinschaftlich ausgeführten Arbeiten über die Anhydride und Amide zweibasischer Säuren wende, muss ich Sie mit der Auffassung vertraut machen, welche Williamson für diese Säuren einführte, durch welche eben die Anregung zu jener Arbeit gegeben wurde. Die Ausdehnung, die der englische Forscher 1851, also ein Jahr nach seiner ersten Untersuchung über Aetherbildung, den früher gewonnenen Anschauungen gab, war eine äusserst wichtige; wenn man vielleicht behaupten kann, dass derselbe in seinen vorhergehenden Publicationen sich an die Anschauungen Laurent's und Gerhardt's anlehnte und diese nur durch neue, freilich sehr entscheidende Versuche bestätigte, so tritt er jetzt ganz selbständig und originell auf.

Williamson weist nach, wie die Existenz der zweibasischen Säuren auf dem Vorhandensein mehrbasischer Radicale beruht[54]). Die Bildung der substituirten Ammoniake in der von Wurtz entdeckten Reaction, welche er formulirt:

$$\begin{matrix} K_2 \\ H_2 \end{matrix} O_2 + \begin{matrix} C_2H_5 \\ CN \end{matrix} O = \begin{matrix} K_2 \\ CO \end{matrix} O_2 + \begin{matrix} C_2H_5 \\ N \end{matrix} H_2$$

gibt ihm Veranlassung, sich in der folgenden Weise auszudrücken: „das Atom CO ist mit zwei Wasserstoffatomen äquivalent; indem es sie ersetzt, hält es zwei Atome des Kalihydrats,

54) Journal of the chemical Society IV, 350.

in welchem der Wasserstoff enthalten war, zusammen, wodurch nothwendig eine zweibasische Verbindung, das kohlensaure Kali, entsteht."

Indem er weiter annimmt, dass das Kohlenoxyd sein Atomgewicht verdoppeln kann, ohne Aenderung seiner Basicität (oder Aequivalenz), erhält er in C_2O_2 das Radical der Oxalsäure und kann die Bildung des Oxamids durch die Gleichung veranschaulichen:

$$2\,\begin{matrix}(C_2H_5)\\(CO)_2\end{matrix}\,O_2 + N_2H_2H_4 = 2\left(\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\,O\right) + \begin{matrix}(CO)_2\\N_2H_4\end{matrix}$$

Sehr wichtig ist die Auffassung der Schwefelsäure als zweibasisches Hydrat des Radicals SO_2, und sehr interessant sind die Versuche, welche Williamson zur Stütze dieser Ansicht ausführt. Es gelingt ihm, neben dem bekannten Chlorid SO_2Cl_2, welches Regnault aus schwefliger Säure und Chlor dargestellt hatte[55], durch Behandlung von Schwefelsäure mit Phosphorchlorid auch das Chlorschwefelsäurehydrat zu isoliren[56].

Man hat

$$\begin{matrix}H\\O\\SO_2\\O\\H\end{matrix} + PCl_5 = \begin{matrix}Cl\\SO_2\\O\\H\end{matrix} + POCl_3 + HCl.$$

Durch diesen Versuch widerlegt er die Ansicht Gerhardt's, nach welcher der Chloridbildung bei zweibasischen Säuren stets die Entstehung des Anhydrids vorangehen sollte[57]. Dieser hatte nämlich schon ein halbes Jahr, ehe diese letzte Abhandlung Williamson's erschienen war, im Juni 1853, in Gemeinschaft mit Chiozza Untersuchungen über die Derivate zweibasischer Säuren, namentlich über Anhydride und Chlorüre, veröffentlicht, worin er unter Anderem nachweisen zu können glaubte, dass die erste Einwirkung des Phosphorchlorids in

55) Annales de Chimie et de Phys. [2] LXIX, 170, LXXI, 445. — 56) Proc. Roy. Soc. VII, 11; Ann. der Chemie u. Pharm. XCII, 242. — 57) Comptes rendus XXXVI, 1050.

einer Wasserentziehung bestehe, und dass erst in dem zweiten Stadium der Reaction ein chlorhaltiger Körper erzeugt werde. Uebrigens kamen Gerhardt und Chiozza damals zu sehr wichtigen Resultaten; sie fassten zuerst die zweibasischen Anhydride als Wasser auf, dessen beide Wasserstoffe durch ein Radical vertreten sind, sie lehrten ferner die Darstellung von Succinylchlorür und ähnlichen Chloriden kennen. In zwei späteren Abhandlungen[58]) beschäftigen sie sich mit der Untersuchung der den mehratomigen Säuren entsprechenden Amiden. Sie zeigen, wie diese entweder von zwei Molekülen Ammoniak deriviren, welche durch Vertretung von je einem Atom Wasserstoff durch ein zweibasisches Radical zusammengehalten sind, oder sich von einem Molekül Ammoniak ableiten lassen. Die Aminsäuren entsprechen dem gemischten Typus $NH_3 + H_2O$, welche auch wieder durch das eintretende Säureradical aneinander gekettet werden, wodurch die frühere Behauptung Gerhardt's, dass nur zweibasische Säuren Veranlassung zur Bildung von Aminsäuren geben könnten, erklärt wird.

Durch diese und ähnliche Versuche, namentlich aber durch die geistvollen Interpretationen, welche Williamson aus seinen Untersuchungen gezogen hatte, wird es Gerhardt möglich, eine vollständige Classification der organischen Verbindungen nach neuem Princip aufzustellen[59]), die er namentlich im vierten Bande seines vortrefflichen Handbuchs niedergelegt hat.

Ein wesentliches Moment des Gerhardt'schen Systems besteht in der Verknüpfung der Gegensätze durch Mittelglieder.

Er stellt nicht, wie die Dualisten, Substanzen wie Kali und Schwefelsäure als absolut entgegengesetzt einander gegenüber, sondern verbindet sie durch Uebergänge und erhält so Reihen, in welche er die Körper einordnet. Zur Bildung solcher Reihen benutzt er zwei Gesichtspunkte, deren einer freilich nicht von ihm herrührt. Schiel hatte schon 1842 darauf aufmerksam gemacht[60]), dass die Alkoholradicale eine Reihe bilden,

[58]) Comptes rendus XXXVII, 86, XXXVIII, 457. — [59]) Vergl. XXXVII, 281. — [60]) Annalen der Chemie und Pharm. XLIII, 107.

deren einzelne Glieder um nCH_2 differiren, und dass die entsprechenden Alkohole einen Siedepunktsunterschied von 18⁰ für $1 CH_2$ zeigen, was H. Kopp schon früher für Aethyl- und Methylverbindungen nachgewiesen hatte[61]). Dumas zeigte 1843[62]), dass auch die fetten Säuren untereinander dieselbe Zusammensetzungsdifferenz zeigen. Gerhardt benutzt jetzt diese sehr merkwürdige Regelmässigkeit, die sich bekanntlich bei sehr vielen organischen Substanzen wiederfindet, und nennt die Körper, welche sich um nCH_2 unterscheiden, homolog. Es hatte sich gezeigt, dass dieselben chemisch grosse Aehnlichkeit mit einander besitzen, und dass sich ihre physikalischen Eigenschaften langsam und stetig verändern, was namentlich aus Kopp's ausführlichen und vortrefflichen Untersuchungen hervorging[63]).

Gerhardt stellt weiter den Begriff der isologen Verbindungen fest; auch dieses sind chemisch ähnliche Körper, deren Zusammensetzungsdifferenzen jedoch von nCH_2 verschieden sind. Essigsäure und Benzoësäure sind bekannte Beispiele hierhergehöriger Substanzen. Die homologen und isologen Reihen bilden die eine Art der Gerhardt'schen Classification, die andere Richtung wird durch die heterologen Reihen bestimmt. Dahin werden alle Körper gezählt, welche durch einfache Reactionen (durch doppelten Austausch) aus einander entstehen können, welche durch ihre Bildungsweise verwandt, aber chemisch verschieden sind. Diese Anordnung der Verbindungen betrachtet Gerhardt sehr passend wie ein Kartenspiel, das sowohl nach Farben als nach dem Werth der einzelnen Blätter aufgelegt ist. Gerade wie hier jede fehlende Karte durch den leeren Platz ihrem Werth und ihrer Farbe nach bestimmt ist, so sind auch bei den fehlenden Gliedern der chemischen Classification die Haupteigenschaften, Entstehung und Zersetzung, im Voraus anzugeben.

61) Annalen der Chemie und Pharm. XLI, 79. — 62) Ibid. XLV, 330. — 63) Ibid. XLI, 169, L, 71, LV, 166, LXIV, 212, XCII, 1, XCIV, 257, XCV, 121, 307, XCVI, 1, 53, 303, XCVIII, 367, C, 19 etc.

Die Glieder einer und derselben heterologen Reihe, also auch die Repräsentanten der verschiedenen homologen und isologen Reihen vergleicht Gerhardt mit vier sehr genau studirten anorganischen Substanzen, mit vier Urtypen, dem Wasser, der Salzsäure, dem Wasserstoff und dem Ammoniak, also mit Wasserstoffverbindungen. Ein Körper, der einem dieser Typen angehören sollte, musste aus diesem durch Vertretung von Wasserstoffatomen durch Radicale entstanden gedacht werden können. So rechnet er Alkohole, Aether, Säuren, Anhydride, Salze, Aldehyde und Acetone etc. dem Typus Wasser zu; auch die Mercaptane, Sulfüre etc. gehören hierher; sie entsprechen eigentlich dem Typus Schwefelwasserstoff, welcher aber nur eine Unterabtheilung des Typus Wasser ist. Chlorüre, Bromüre, Jodüre und Cyanüre werden auf die Salzsäure bezogen. Ammoniak wurde der Repräsentant der Amine, Amide, Imide, Nitrile, wie auch der entsprechenden Phosphorverbindungen. Dem Typus Wasserstoff H_2 fielen endlich die Kohlenwasserstoffe, die Alkohol- und die metallhaltigen Radicale zu.

Der grosse Schritt war also jetzt geschehen: in die mechanischen Typen Regnault's und Dumas' waren Radicale eingeführt. Wenn wir zurückblicken und uns fragen, wem wir hauptsächlich diese so vortreffliche Erweiterung der früheren Typentheorie verdanken, so verdient besonders Wurtz' Name hervorgehoben zu werden; dieser hatte durch seine Auffassung der substituirten Ammoniake den ersten Anstoss in dieser Richtung gegeben, wobei wir freilich nicht vergessen dürfen, dass Laurent schon drei Jahre früher den Alkohol und Aether auf das Wasser bezogen hatte[64]. Ich will nicht unterlassen, hier nochmals zu bemerken, dass der Begriff Radical jetzt in dem Sinne aufgefasst wurde, wie ihn Gerhardt schon 1839 definirte. Es waren Reste von Verbindungen, Atomgruppen, die sich bei

[64]) Ueber den Antheil, welchen Hunt an der Entwicklung der Typentheorie genommen hat, vergl. Hunt in Silliman's Americ. Journal of science V, 265; VI, 273; VIII, 82; IX, 65; ferner Phil. Mag. (4) III, 392; seine Reclamation findet sich Comptes rendus LII, 247 und Wurtz' Antwort: Repert. de chimie pure III, 418.

gewissen Reactionen unzersetzt aus einer Substanz in eine andere übertragen liessen, welche deshalb aber durchaus nicht selbstständig zu existiren brauchten und nur „die Beziehung ausdrücken sollten, in denen sich Elemente oder Atomgruppen ersetzen[65])“.

Die so erhaltenen Symbole für die Verbindungen stellen nicht die Lagerung der Atome dar, es sind nur Umsetzungsformeln, welche an eine Reihe von Analogien erinnern. Man begreift daher, wie Gerhardt für dieselbe Substanz mehrere Radicale und mehrere rationelle Formeln möglich erachten konnte. Die wahre Constitution der Körper zu ermitteln, erschien ihm eine nicht zu lösende Aufgabe, da zu ihrer Beurtheilung nur Bildungs- und Zersetzungsweisen leiten können und ihre Mannigfaltigkeit keinen Schluss auf die Lagerung der Atome gestattet. So entsteht z. B. schwefelsaurer Baryt aus Schwefelsäure und Baryt, aus schwefliger Säure und Bariumsuperoxyd und ausserdem aus Schwefelbarium und Sauerstoff. Die Constitution des Salzes könnte daher durch die drei Formeln symbolisch dargestellt werden:

$$Ba_2O + SO_3,\ Ba_2O_2 + SO_2,\ Ba_2S + O_4$$ [66])

$$(O = 16,\ S = 32,\ Ba = 68{,}5)$$

Schon an diesem einzigen Beispiel glaubt Gerhardt beweisen zu können, dass alle Bestrebungen, welche darauf gerichtet sind, durch Symbole die Lagerung der Atome auszudrücken, nur auf Abwege führen.

Die Reactionen sind für Gerhardt doppelte Umsetzungen; gerade hier zeigt sich der Gegensatz zwischen seinem und dem dualistischen System, bei dem man sich alle Verbindungen durch Additionen entstanden dachte. Gerhardt geht so weit, dass er sogar da, wo sich zwei Moleküle zu einem einzigen vereinigen, eine doppelte Umsetzung oder, wie er sagte, typische Reaction annimmt. So entsteht nach ihm das Aethylenchlorür aus dem ölbildenden Gas in Folge der substituirenden Wirkung des

65) Gerhardt, Traité de Chimie organique IV, 569. — 66) Vergl. S. 188.

Chlors. Es bildet sich zuerst $C_2 H_3 Cl$, welches mit der gleichzeitig auftretenden Salzsäure vereinigt bleibt[67]).

Die allgemeine Anordnung und Uebersichtlichkeit des Gerhardt'schen Systems lässt Nichts zu wünschen übrig. Wenn sich seit jener Zeit die Ansichten bedeutend verändert und geklärt haben, wenn wir auch die Typen nach dem heutigen Standpunkt für ungenügend halten müssen, so wird doch Gerhardt's Verdienst um die Chemie niemals bestritten werden. Leider konnte er sich der Anerkennung, welche sein bewunderungswürdiges Handbuch fand, nicht mehr erfreuen. Er starb kurz nach der Vollendung desselben.

67) Vergl. S. 158.

Zwölfte Vorlesung.

Gemischte Typen. — Zusammenhang der Ansichten Kolbe's mit den Paarlingen von Berzelius. — Metallhaltige Radicale. — Gepaarte Radicale. — Kolbe und Frankland treten zu einer typischen Betrachtungsweise über. — Die Idee der Polybasicität ein Grund für die Richtigkeit der „neuen Atomgewichte". — Entdeckung der mehratomigen Alkohole und Ammoniake.

Sie werden mir gestatten, dass ich Ihre Aufmerksamkeit nochmals der Typentheorie in der Form, wie sie von Gerhardt aufgestellt worden war, zuwende. Dieser hatte die organischen Verbindungen in natürliche Familien, wenn ich mich so ausdrücken darf, eingetheilt, deren Repräsentanten die vier Typen Wasser, Salzsäure, Ammoniak und Wasserstoff waren, welche von ihm auch Typen der doppelten Zersetzung genannt wurden. Dabei muss hervorgehoben werden, dass Gerhardt die Existenz von **gepaarten Radicalen** voraussetzt, um auch die Substitutionsproducte in die Typen einreihen zu können und „mehrere Systeme von doppelter Zersetzung eines Körpers mit einander zu verbinden" [1]). Er benutzte hierzu wenigstens theilweise eine Kolbe'sche Anschauungsweise, deren Darlegung ich Ihnen noch schuldig bin. Sie dürfen nicht glauben, dass die gepaarten Verbindungen noch den früher von Gerhardt festgestellten Sinn haben; nicht nur der Name der „corps copulés"

1) Gerhardt, Traité IV, 604.

wird in „corps conjugés" verwandelt, auch die Bedeutung der Sache wird wieder geändert. Das früher ausführlich besprochene Basicitätsgesetz findet keine Anwendung mehr [2]); jetzt können auch einbasische Säuren mit neutralen Körpern gepaarte Verbindungen erzeugen; es werden zu diesen eben alle durch Substitution entstehenden Körper (namentlich Säuren) gerechnet, also Substanzen, welche durch Einwirkung von Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure, Schwefelsäure etc. auf organische Materien gebildet werden. Die gepaarten Radicale waren demnach, wie wir heute sagen würden, substituirte Radicale; sie umfassten noch ausserdem die metallhaltigen Atomgruppen, wie Kakodyl etc.

Während Gerhardt die Chloressigsäure

$$\left.\begin{matrix} C_2\,Cl_3\,O \\ H \end{matrix}\right\}O, \text{ die Pikrinsäure } \left.\begin{matrix} C_6\,H_2\,(N\,O_2)_3 \\ H \end{matrix}\right\}O$$

und die Sulfobenzoësäure $\left.\begin{matrix} C_7\,H_4\,(S\,O_2)\,O \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_2$ etc. in diese Classe von Körpern zählte, wollten andere Chemiker, wie Mendius [3]), nur Substanzen der letzten Art gepaart nennen, während wieder andere, wie Limpricht und Uslar [4]), fast alle organische Verbindungen als in diese Kategorie gehörend angesehen haben wollten; es entspann sich darüber eine Discussion, welche mit der Einführung der gemischten Typen und dem Verlassen der gepaarten Verbindungen endigte.

Schon Gerhardt hatte die Aminsäuren, welche er in seinem Lehrbuch zu den acides conjugés zählt, im Jahre 1853 auf den Typus Ammoniak + Wasser bezogen [5]). Darauf zurückgehend, zugleich aber der Idee eine wesentliche Ausdehnung gebend, zeigt Kekulé 1857, wie durch die Annahme von gemischten Typen die Scheidung zwischen gepaarten und anderen Verbindungen vollständig unnöthig wird [6]). Die Möglichkeit dieser Hypothese beruhte auf dem von Williamson 1851 eingeführten Begriff mehrbasischer Radicale; durch diese ward es

2) Vergl. S. 195. — 3) Ann. der Chem. u. Pharm. CIII, 39. — 4) Ibid. CII. 239. — 5) Vergl. S. 228. — 6) Ann. der Chem. u. Pharm CIV, 129.

verständlich, wie zwei vorher getrennte Moleküle zu einem einzigen vereinigt werden. Williamson hatte durch die Natur des Radicals SO_2 das Zusammentreten von zwei Molekülen Wasser erklärt, wodurch die condensirten Typen entstanden; Kekulé benutzt diese Idee zur Aufstellung der gemischten Typen. Er drückt sich dabei folgendermassen aus: „Eine Vereinigung von mehreren Molekülen kann nur dann stattfinden, wenn durch den Eintritt eines mehratomigen Radicals an die Stelle von 2 oder 3 Wasserstoffatomen eine Ursache des Zusammenhaltens stattfindet.“ Da sich eine unbegrenzte Anzahl von heterogenen Molekülen auf diese Art vereinigen können, so waren selbst die complicirtesten Verbindungen auf Typen zu beziehen, und man brauchte seine Zuflucht nicht mehr zu gepaarten Radicalen zu nehmen, wie dies auch Kekulé hervorhebt: „Die sogenannten gepaarten Verbindungen sind nicht anders zusammengesetzt wie die übrigen chemischen Verbindungen; sie können in derselben Weise auf Typen bezogen werden, in welchen Wasserstoff durch Radicale vertreten ist: sie folgen in Bezug auf Bildung und Sättigungsvermögen denselben Gesetzen, die für alle chemischen Verbindungen gültig sind.“

Zum besseren Verständniss der Kekulé'schen Ansichten lasse ich hier einige der von ihm vorgeschlagenen Formeln folgen:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\SO_2\\H\end{matrix}\,O \quad \text{bezogen auf} \quad \left\{\begin{matrix}H\\H\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right. \qquad \left.\begin{matrix}C_6H_5\\SO_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\} \quad \text{bezogen auf} \quad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\end{matrix} \qquad \begin{matrix}H\\ SO_2\\ SO_2\\ H\end{matrix}\begin{matrix}\}O\\ \}O\\ \}O\end{matrix} \quad \text{bezogen auf} \quad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}$$

Sulfobenzolsäure. Sulfobenzid. Nordh. Schwefelsäure.

$$\begin{matrix}H\\ \left.C_2H_4\right\}O\\ SO_2\}\\ H\}O\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\left.C_2H_4\right\}O\\ SO_2\}\\ SO_2\}O\end{matrix} \qquad \begin{matrix}H\\ \left.C_7H_4O\right\}O\\ SO_2\}\\ H\}O\end{matrix} \quad \text{bezogen auf} \quad \begin{matrix}H\\ \left\{H\right.\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix} \quad \text{etc.}$$

Isäthionsäure. Carbylsulfat. Sulfobenzoësäure.

Interessant ist, wie Kekulé die Reaction mit Phosphorchlorid benutzt, um die Typen H_2 und H_2O von einander zu unterscheiden, was ich hier beiläufig anführen will. Kekulé macht darauf aufmerksam, wie durch dieses Reagens der Sauerstoff des Wassers durch zwei Chloratome ersetzt wird, wodurch die diesem Typus entsprechenden Moleküle zerfallen, während die vom Typus Wasserstoff ableitbaren erhalten bleiben.

$$\text{Aethylschwefelsäure}\ \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ SO_2 \end{matrix}\right\} O,\ \left.\begin{matrix} SO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O \quad \text{gibt} \quad \frac{C_2H_5Cl}{\frac{SO_2Cl_2}{HCl}}$$

$$\text{während Sulfobenzolsäure}\ \begin{matrix} C_6H_5 \\ \left.\begin{matrix} SO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix} \quad \frac{\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2Cl \end{matrix}}{HCl}\ \text{erzeugt.}$$

Durch die Theorie der gemischten Typen, welches die äusserste Consequenz der ganzen Betrachtungsweise war, bekam erst das Gerhardt'sche System eine einheitliche Gestalt, in welcher es während mehrerer Jahre die organische Chemie beherrscht hat. Nachdem aber die Idee der Typen erkannt war[7]), wurden diese selbst unnöthig. Die Typentheorie war nur eine formale Anschauung, welche ihre Bedeutung verlor, sobald man den geistigen Inhalt derselben aufgefasst hatte. Sie war aber nothwendig gewesen zur Entstehung der sich jetzt entwickelnden Ideen über Atomigkeit. In dieser Beziehung waren namentlich Williamson, Wurtz, Odling und besonders auch Kekulé thätig, also Männer, welche schon an der Aufstellung der Typentheorie sehr wesentlichen Antheil genommen hatten. Uebrigens ward gleichzeitig von ganz anderer Seite her, von den Gegnern Gerhardt's, den Nachfolgern von Berzelius, sowohl durch theoretische Speculationen als auch durch experimentelle Forschung so Bedeutendes in dieser Beziehung geleistet, dass wir, bevor wir uns der Atomicitätstheorie und den

[7]) Ann. de Chim. et de Phys. (3) XLIV, 304; vergl. auch Hunt l. c.

daraus entstehenden Ansichten über die gegenseitigen Beziehungen der Atome zuwenden, die Bemühungen jener Schule, welche aus den Trümmern der Berzelius'schen Ansichten hervorgegangen war, näher ins Auge fassen wollen.

Sie müssen mir dabei erlauben, weit zurückzugreifen und die Thatsachen anzuführen, welche, wie mir scheint, von den Paarlingen des Berzelius zu den wichtigen Ansichten Kolbe's führte.

Im Anfang der dreissiger Jahre hatte Marchand nachgewiesen [8]), dass die im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrockneten weinschwefelsauren Salze der alten Serullas'schen Formel [9]) $C_4H_8 + 2SO_3 + MO + H_2O, (C = 12, S = 32, O = 16)$ entsprechen. Liebig fand dieselbe bestätigt [10]) und wurde so darauf geführt, sie mit der Isäthionsäure isomer zu erklären [11]). In ihrem Verhalten gegen Kalihydrat fand er aber sehr wesentliche Unterschiede. Während die erstere durch dasselbe schon beim Kochen in Alkohol und schwefelsaures Kali verwandelt wurde, ging die Zersetzung der letzteren erst beim Schmelzen vor sich und gab zur Bildung von schwefelsaurem und schwefligsaurem Salz Veranlassung. Diese Reaction bewog Liebig in der Isäthionsäure Unterschwefelsäure anzunehmen. Berzelius, der sich zu Liebig's Anschauung bekannte, benutzte sie zur Eintheilung der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf organische Körper entstehenden Substanzen in zwei Classen [12]).

Kolbe versuchte 1844 die geistreiche Idee Mitscherlich's [13]), wonach die Sulfoderivate den gewöhnlichen Säuren analog, die ersteren als Schwefelsäure-, die letzteren als Kohlensäureverbindungen aufgefasst wurden, mit den Berzelius'schen Anschauungen zu vereinigen [14]). Er war damals mit der

8) Pogg. Annal. der Phys. u. Chemie XXVII, 367. — 9) Annales de Chimie et de Phys. XXXIX, 153; XLII, 222; Pogg. Ann. der Phys. u. Chemie XV, 20. — 10) Annal. der Chemie und Pharm. XIII, 28. — 11) Vergl. S. 139. — 12) Ann. der Chemie und Pharm. XXVIII, I. — 13) Ann. der Chemie und Pharm. IX, 39. Annales de Chimie et de Phys. LVI, 318; vergl. auch Mitscherlich, Lehrbuch, 2. Auflage I, 661. — 14) Annalen der Chemie u. Pharm. LIV, 145.

Untersuchung des von Berzelius und Marcet entdeckten [15]) durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff entstehenden Körpers beschäftigt. Er stellt für ihn die Formel $C\,Cl_2\,S\,O_2$ ($C = 6$, $O = 8$, $S = 16$) fest und nennt ihn schwefligsaures Kohlenchlorid. Durch Behandlung mit Kali verwandelt er den Körper in Chlorkohlenunterschwefelsäure (Trichlormethylschwefelsäure), welche ihrerseits durch Benutzung der Melsens'schen Reaction [16]), d. h. durch Wasserstoff im status nascendi, in Dichlorformylunterschwefelsäure, Chlorformylunterschwefelsäure und Formylunterschwefelsäure übergeführt werden. Kolbe fasst diese Verbindungen als mit Trichlorformyl etc. und Formyl gepaarte Unterschwefelsäuren auf, indem er schreibt:

$C_2\,Cl_3 + S_2\,O_5 + H\,O$ Chlorkohlenunterschwefelsäure
$C_2\,H\,Cl_2 + S_2\,O_5 + H\,O$ Bichlorformylunterschwefelsäure
$C_2\,H_3\,Cl + S_2\,O_5 + H\,O$ Chlorformylunterschwefelsäure
$C_2\,H_3 + S_2\,O_5 + H\,O$ Formylunterschwefelsäure.

In ähnlicher Weise gelingt Kolbe die Synthese der Trichloressigsäure, nämlich durch Behandlung des Einfach-Chlorkohlenstoffs mit Chlor im Sonnenlicht bei Gegenwart von Wasser. Er bringt so einen Grund vor für die Berzelius'sche Annahme von Chlorkohlenstoff in der Trichloressigsäure, was dieser ganzen Betrachtungsweise einen wesentlichen Halt gewährt. Gleichzeitig ist jetzt die Analogie des von Dumas entdeckten Körpers mit den von Kolbe dargestellten schwefelhaltigen Verbindungen gegeben, indem man ja die Trichloressigsäure nach Berzelius schrieb:

$$C_2\,Cl_3 + C_2\,O_3 + H\,O$$

Diese war eine gepaarte Oxalsäure, während die anderen gepaarte Unterschwefelsäuren waren.

Kolbe, wie Berzelius schon früher, gibt eine Vertretung des Wasserstoffs durch Chlor im Paarling zu. Dass eine solche Substitution ohne wesentliche Aenderung der Eigen-

15) Gilbert Ann. XLVIII, 161. — 16) Vergl. S. 181.

schaften möglich war, sollte darauf beruhen, dass die Natur des Paarlings auf den Charakter der Verbindung nur einen untergeordneten Einfluss ausübe. Kolbe sieht freilich ein, was Berzelius niemals zugegeben hat, dass er dadurch einen wesentlichen Punct der Substitutionstheorie adoptirt.

Es scheint mir nöthig, ausdrücklich zu bemerken, dass Kolbe und auch Frankland, welcher damals mit den Kolbe'schen Ansichten vollständig harmonirte, den Begriff Radical noch in seiner früheren Bedeutung verstehen. Sie glauben an die Präexistenz gewisser Atomgruppen in Verbindungen, und sind daher weit entfernt mit Gerhardt zuzugeben, dass in einem Körper verschiedene Radicale vorausgesetzt werden können. Sowohl Kolbe wie Frankland machen sich zur Aufgabe, die Constitution der Verbindungen zu ermitteln, und unterscheiden sich hierdurch wesentlich von den Anhängern der Typentheorie, welche, mit Ausnahme von Williamson[17]), nur Reactions- oder Umsetzungsformeln schrieben.

Mit der Annahme von abgesonderten Atomgruppen in complexen Körpern war auch die Idee der Isolirbarkeit derselben verbunden, und so sehen wir denn Kolbe und Frankland schon im Jahre 1848 mit Versuchen beschäftigt, welche die Abscheidung von Radicalen zum Zweck haben[18]), namentlich erschien es Kolbe ausserordentlich wünschenswerth, die Essigsäure in ihre Paarlinge Methyl und Oxalsäure zu zerlegen. Mit Hülfe des elektrischen Stroms gelingt es ihm, wenigstens das eine Radical zu isoliren[19]). Die Essigsäure spaltete sich unter dem Einfluss dieses Agens in Methyl und Kohlensäure. Nach Kolbe verlief die Reaction in der Art, dass sich die Paarlinge zuerst trennten, und dass dann die Oxalsäure auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers in Kohlensäure verwandelt wurde, was die gleichzeitige Wasserstoffentwicklung zu bestätigen schien.

17) Journ. of the chemical Society IV, 350. — 18) Annalen der Chemie und Pharm. LXV, 271. — 19) Ibid. LXIX, 257.

Zu Gunsten der Ansichten von Kolbe und Frankland sprach die von Dumas, Malagutti und Leblanc kurz vorher aufgefundene Darstellung von Cyanmethyl durch Erhitzen von essigsaurem Ammoniak mit wasserfreier Phosphorsäure[20]), und die Umsetzung dieser Nitrile in die zugehörigen Säuren, welche ungefähr gleichzeitig von den drei französischen Chemikern und von Frankland und Kolbe ausgeführt wurde[21]).

Durch Frankland's Isolirung des Aethyls aus dem Jodäthyl mittelst Zink[22]) schien diesem Forscher jeder Zweifel über die Richtigkeit seiner und Kolbe's Anschauungsweise gehoben. Die Aethyltheorie in der von Liebig 1835 ausgesprochenen Form sollte jetzt wieder ihre alte Stellung einnehmen. „Die Isolirung der zusammengesetzten Radicale lieferte — nach Frankland — einen vollständigen und befriedigenden Beweis der Richtigkeit dieser Theorie[23]).“

Diese Reihe von Untersuchungen, zwischen den Jahren 1844 und 1850 ausgeführt, rehabilitirte die Paarlingstheorie. Wenn sie auch einstweilen nur für eine kleine Classe von Körpern durch die Reactionen gerechtfertigt schien, so war sie es doch für die wichtigsten Verbindungen, für diejenigen nämlich, welche Berzelius zur Aufstellung seiner Ansichten bewogen hatten. Das Experiment hatte gezeigt, dass die Annahme von Methyl in der Essigsäure, von Chlorkohlenstoff in der Trichloressigsäure, von Aethyl im Alkohol etc. ihre Begründung hatte, und bald ward es offenbar, dass der von Kolbe und Frankland betretene Weg noch zu vielen glänzenden Entdeckungen führen sollte.

Mit der Isolirung des Aethyls aus dem Jodäthyl beschäftigt, entdeckte Frankland das Zinkäthyl[24]), einen Körper, der sowohl durch seine physikalischen als durch seine chemischen Eigenschaften das grösste Interesse verdiente. Seit der Auffindung dieses Körpers waren die Bemühungen einer nicht

[20]) Comptes rendus XXV, 383 und 473; Ann. der Chem. u. Pharm. LXIV, 332. — [21]) Annal. der Chem. u. Pharm. LXV, 258. — [22]) Ibid. LXXI, 171. — [23]) Ibid. LXXIV, 63. — [24]) Ibid. LXXI, 213.

geringen Zahl von Chemikern darauf gerichtet, denselben zu synthetischen Bildungen nutzbar zu machen [25]), und wenn er auch nicht alle Hoffnungen rechtfertigte, die man an ihn geknüpft, so gibt es doch wenig Körper in der organischen Chemie, die so vielfach zu Untersuchungen benutzt wurden. An die Entdeckung des Zinkäthyls schliessen sich die Darstellungen der anderen metallhaltigen organischen Radicale an: die Antimonverbindungen wurden von Löwig und Schweitzer gefunden [26]), die mit Zinn verbundenen kohlenstoffhaltigen Gruppen von Frankland [27]) und ungefähr gleichzeitig von Löwig [28]); die Entdeckung des Telluräthyls verdanken wir Wöhler [29]), die von Quecksilberäthyl Frankland [30]), das Aluminiumäthyl ward von Cahours dargestellt [31]), aber erst von Buckton und Odling studirt [32]). Sehr wichtig war dann noch die Entdeckung des Kalium- und Natriumäthyls, welche Wanklyn machte [33]), während Friedel und Crafts [34]) die Gewinnung von Siliciumäthyl lehrten etc.

Ich habe absichtlich diese Verbindungen hier hervorgehoben, denn sie haben auf die weitere Entwicklung der Theorie von den gepaarten Radicalen den entschiedensten Einfluss ausgeübt: Kolbe war der Erste, welcher das Kakodyl richtig interpretirte; er nennt es mit Arsen gepaartes Methyl $As\frown C_2H_3$ ($C = 6$) [35]); wenn wir auch heute das Wort „gepaart" nicht mehr gebrauchen, so sind wir doch dieser Auffassung sonst treu geblieben, und ist die Idee, die wir jetzt über den Zusammenhalt des Metalls mit dem Radical haben, nicht viel klarer geworden.

[25]) Pebal und Freund, Annal. der Chemie und Pharm. CXVIII, 1; Wurtz, Comptes rendus LIV, 387; Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIII, 202; Rieth und Beilstein CXXIV, 242, CXXVI, 241; Alexeyeff und Beilstein, Comptes rendus LVIII, 171; Butlerow, Zeitschrift für Chemie 1864, 384 und 702. Friedel und Ladenburg, Annalen der Chemie und Pharm. CXLII, 310; Lieben, ibid. CXLVI, 180 etc. — [26]) Annalen der Chem. und Pharm. LXXV, 315. — [27]) Ibid. LXXXV, 332. — [28]) Annalen der Chem. und Pharm. LXXXIV, 308. — [29]) Annalen der Chem. und Pharm. LXXXIV, 69. — [30]) Ibid. LXXVII, 224. — [31]) Ibid. CXIV, 227 und 354. — [32]) Ibid. Supplementband IV, 109. — [33]) Ibid. CVIII, 67. — [34]) Ibid. CXXVII, 31. — [35]) Ibid. LXXV, 211 und LXXVI, 1.

Eine ähnliche Anschauungsweise legt Kolbe allen organischen Verbindungen zu Grunde; sämmtliche enthalten gepaarte und zwar meist mit Kohlenstoff gepaarte Radicale. So nimmt er in der Essigsäure und den verwandten Verbindungen das Radical $C_2{\frown}C_2H_3$ an, welches er nach dem Vorgang Liebig's Acetyl nennt[36]), und schreibt

$(C_2H_3){\frown}C_2O, HO$ Aldehyd,
$(C_2H_3){\frown}C_2O_3, HO$ Essigsäure,
$(C_2H_3){\frown}C_2Cl_3$ Regnault's Acetylchlorür[37]),
$(C_2H_3){\frown}C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\ NH_2\end{matrix}\right.$ Acetamid ($C = 6, O = 8$).

Wenn sich auch die Formel der Essigsäure nicht wesentlich von der durch Berzelius vorgeschlagenen unterscheidet, so war in den diesen Symbolen zu Grunde liegenden Ideen viel Neues und Werthvolles. Kolbe macht jetzt z. B. darauf aufmerksam, dass die vier Kohlenstoffäquivalente der Essigsäure (Aequivalent im Sinne Gmelin's) nicht gleichwerthig, dass zwei derselben als Methyl darin enthalten sind, während die beiden anderen den Angriffspunkt für die Verwandtschaft des Sauerstoffs bilden.

Aus der Formel der Essigsäure erhält man die der übrigen fetten Säuren mittelst Ersetzung des Methyls durch Aethyl, Propyl, Amyl etc., in der Benzoësäure vertritt das Radical Phenyl die Stelle des Methyls der Essigsäure; überhaupt bedient sich Kolbe wie Gerhardt der sogenannten homologen und isologen Radicale als einander gleichwerthiger Gruppen.

Im Alkohol, den Kolbe wie Liebig, nur mit anderen Atomgewichten, schreibt $(C_4H_5)O, HO$, wird das Radical Aethyl vorausgesetzt; bei der Oxydation spaltet sich dasselbe in C_2H_3 und C_2H_2; letzteres wird dann weiter in C_2O_2 umgewandelt. Diese Erklärung ist complicirt im Vergleich mit der von Williamson gegebenen eleganten Auffassung; namentlich

36) Vergl. p. 145. — 37) Annalen der Chem. und Pharm. XXXIII, 319.

bleibt es dahingestellt, wo der Unterschied zwischen C_4H_5 und $(C_2H_3)\frown C_2H_2$ liegt.

Leblanc's Monochlor-[38]) und Dumas' Trichloressigsäure formulirt Kolbe

$$HO\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}\right)\frown C_2, O_3 \text{ und } HO\,(C_2\,Cl_3)\frown C_2,\,O_3.$$

Viel complicirter werden die Symbole für die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf organische Säuren entstehenden Producte; die Schreibweise nähert sich hier der von Dumas und Piria für die „acides conjugés" eingeführten[39]); so wird z. B.

$$\text{Sulfoessigsäure } 2HO\left\{C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\SO_2\end{matrix}\right\}\frown C_2, O_3\right\} \atop SO_3$$

Kolbe ist damals noch nicht entschieden, ob er die Existenz zweibasischer Säuren zugeben soll und behält deshalb noch die alten Formeln bei; darnach ist

Oxalsäure HO, C_2O_3 und Bernsteinsäure $HO, (C_2H_2)\,C_2O_3$.

Erwähnt zu werden verdient, dass Kolbe in Anis- und Salicylsäure sauerstoffhaltige Radicale annimmt, dass er also in diesem Punkt schon damals nicht mehr an Berzelius festhält.

Neben den gepaarten Metall- und Kohlenstoffradicalen kennt Kolbe noch die schwefelhaltigen, und hierdurch bleibt die schon früher hervorgehobene Analogie zwischen den gewöhnlichen und den Sulfo-Säuren bestehen. So ist z. B.

$HO\,(C_2\,Cl_3)\frown S_2, O_5$	$HO\,(C_2\,Cl_3)\frown C_2\,O_3$
Chlorkohlenunterschwefelsäure	Clorkohlenoxalsäure
Trichlormethyldithionsäure	Trichloressigsäure

Die hier besprochene Abhandlung Kolbe's bildet die vollständige Grundlage eines chemischen Systems, woraus ich hier nur das Wesentlichste hervorheben konnte. Dabei wird versucht, die Theorie der Radicale aufrecht zu halten, doch

[38]) Annales de Chim. et de Phys. (3) X, 212. — [39]) Annal. der Chem. und Pharm. XLIV, 66.

hat der Begriff derselben wesentliche Aenderungen erfahren; so muss jetzt ihre Substitutionsfähigkeit zugegeben werden, wodurch sie aus ihrer Ausnahmsstellung herauskommen. Ausserdem war die Idee der gepaarten Radicale hinzugefügt worden, welche freilich einstweilen noch nicht scharf definirt waren.

Wohl versucht Kolbe die elektro-chemische Theorie zu retten, doch muss er sehr wesentliche Zugeständnisse an Berzelius' Gegner machen; es sollen zwischen den Bestandtheilen einer Verbindung elektrische Gegensätze bestehen, doch bleibt es unentschieden, welches der positive und welches der negative Bestandtheil ist, eben weil Kolbe voraussetzt, dass dasselbe Element verschiedene elektrochemische Eigenschaften haben könne, welche Annahme ihre Berechtigung in der Existenz von allotropen Zuständen der Elemente finden soll. Aber gerade der von Kolbe zugegebene Satz war der Angelpunkt des Streites gewesen, und so hatte es sich nur wieder von Neuem herausgestellt, dass Berzelius' Theorie in der alten Form nicht mehr haltbar war.

Ausser Frankland hatte Kolbe nur wenige namhafte Anhänger aufzuweisen, und als Ersterer 1852 wesentliche Aenderungen in dem Begriff der Paarung machte, so konnte auch Kolbe, den Thatsachen Rechnung tragend, nicht umhin, seine Ansichten zu modificiren. Die neuen Hypothesen, die er jetzt aufstellt, nähern sich schon weit mehr der typischen Auffassung, wenn auch seine Ausdrucks- und Schreibweise ihm eigenthümlich ist. In Beziehung auf die Grundprincipien steht Kolbe's System gegen das von Gerhardt vorgeschlagene zurück, namentlich weil es die Unterscheidung zwischen Molekül, Atom und Aequivalent nicht enthält, doch hat es auch wieder Vorzüge diesem gegenüber, die ich besonders in der grösseren Bedeutung, welche man den Formeln beilegte, und in der Auflösung der kohlenstoffhaltigen Radicale in einfachere zu finden glaube.

Soeben habe ich hervorgehoben, dass nach Kolbe's Anschauung das paarende Radical (oder Element) auf die Natur der Verbindung von nur untergeordnetem Einfluss sein

sollte; Frankland greift diesen Satz 1852 an[40]), und es gelingt ihm, Kolbe von der Unhaltbarkeit desselben zu überzeugen.

Frankland rechtfertigt seine Ansichten namentlich durch Hinweis auf die metallhaltigen Radicale. Bei der Paarung des Arsens mit dem Methyle ändert ersteres nach Frankland seine Sättigungscapacität. Während es im freien Zustand die Fähigkeit besitzt, sich mit 5 Atomen Sauerstoff zu verbinden, enthält die höchste Oxydationsstufe des Kakodyls nur 3 Atome dieses Elementes. Zu ganz ähnlichen Reflexionen geben die übrigen organischen Metallverbindungen Veranlassung, und Frankland wird hierdurch zu folgenden wichtigen Bemerkungen geführt[41]): „Betrachtet man die Formeln der anorganischen chemischen Verbindungen, so fällt selbst einem oberflächlichen Beobachter die allgemein herrschende Symmetrie in diesen Formeln auf. Namentlich die Verbindungen von Stickstoff, Phosphor, Antimon und Arsen zeigen die Tendenz dieser Elemente, Verbindungen zu bilden, in welchen 3 oder 5 Aequivalente anderer Elemente enthalten sind, und nach diesen Verhältnissen wird den Affinitäten jener Körper am besten Genüge geleistet. So haben wir nach dem Aequivalentverhältniss 1 zu 3 die Verbindungen NO_3, NH_3, NJ_3, NS_3, PO_3, PH_3, PCl_3, SbO_3, $SbCl_3$, AsH_3, AsO_3, $AsCl_3$ etc., und nach dem Aequivalentverhältniss 1 zu 5 die Verbindungen NO_5, NH_4O, NH_4J, PO_5, PH_4J etc.

„Ohne eine Hypothese hinsichtlich der Ursache dieser Uebereinstimmung in der Gruppirung der Atome machen zu wollen, erhellt es aus den eben angeführten Beispielen hinlänglich, dass eine solche Tendenz oder Gesetzmässigkeit herrscht, und dass die Affinität des sich verbindenden Atoms der eben genannten Elemente stets durch dieselbe Zahl der zutretenden Atome ohne Rücksicht auf den chemischen Charakter derselben befriedigt wird“.

An einer anderen Stelle sagt Frankland weiter[42]): „Be-

[40]) Annalen der Chem. u. Pharm. LXXXV, 330. — [41]) Ibid. LXXXV, 368. [42]) Ibid. LXXXV, 370.

trachten wir die sogenannten gepaarten organischen Radicale unter diesem Gesichtspunkt, und nehmen wir die Sauerstoff-, Schwefel- und Chlorverbindungen jedes Metalls als die drei Molekulartypen für die metallhaltigen organischen Substanzen, welche sich aus jenen ableiten durch Substitution einer organischen Atomgruppe an die Stelle von Sauerstoff, Schwefel und Chlor, so verschwinden die oben besprochenen Anomalien gänzlich.“ Schliesslich wird dann noch hervorgehoben, dass[43]) „das Stibäthin ein bemerkenswerthes Beispiel sei für die schon erwähnte Gesetzmässigkeit der Verbindungen nach symmetrischen Formeln, und dass es die Bildung einer fünfatomigen Gruppe aus einer, welche drei Atome enthält, zeigt, indem es sich mit zwei Atomen von gleichem oder entgegengesetztem chemischen Charakter vereinigen kann.“

Frankland hat hierdurch die Idee der Paarung aufgegeben; Kakodyl betrachtet er jetzt als Schwefelarsen, dessen beide Schwefelatome durch 2 Methyl vertreten sind; er hatte die Typentheorie, wenn auch in einer etwas anderen Form, angenommen, und wenn er glaubt, er unterscheide sich von den ausgesprochenen Anhängern derselben noch wesentlich, da er nicht wie sie annähme, „dass die Eigenschaften einer Verbindung nur von der Stellung und in keiner Weise von der Natur der einzelnen Atome abhängen,“ so kann ich ihm hierin nicht völlig beistimmen. Seit der interessanten Untersuchung Hofmann's[44]) über die substituirten Basen war selbst für Laurent der Begriff der Substitution nicht mehr in dem absoluten Sinne vorhanden, in welchem er ihn einst ausgesprochen hatte[45]). Die schon vorher von Malagutti dargestellten gechlorten Aether[46]) waren in keiner Weise mit einer vollständigen Unveränderlichkeit des Typus in Einklang zu bringen, und wenn Williamson Aether, Alkohol und Essigsäure auf das Wasser bezieht, so war es doch augenfällig, dass er das Wort

[43]) Ann. der Chem. und Pharm. p. 371. — [44]) Ibid. LIII, 1. — [45]) Comptes rendus par Laurent et Gerhardt 1845. — [46]) Annalen der Chemie und Pharm. XXIV, 40.

Typus mehr im Sinne der mechanischen als der chemischen Typen gebrauchte.

Mit dieser Abhandlung Frankland's war der erste Schritt zu einer Annäherung der bisher getrennten Schulen geschehen, der Weg zum gegenseitigen Verständniss geboten, und derselbe sollte zu einer Verschmelzung der verschiedenen Ansichten führen, aus der sich dann unsere heutigen Theorien entwickelten. Für die Typiker war Frankland's Uebertritt ein Gewinn, denn er brachte ihnen fremde Anschauungen mit, welche sich vortrefflich verwerthen liessen. Ich will nicht behaupten, dass jene den letzten grossen Schritt, die Unterscheidung der Atome nach ihrer Valenz, nicht auch selbständig hätten thun können. So wie die Entwicklung wirklich erfolgte, ist der Einfluss Kolbe's, und namentlich auch der Ideen Frankland's auf die Vertreter der Gerhardt-Williamson'schen Schule (Wurtz, Hofmann, Kekulé und Odling) kaum zu verkennen. Beides war nöthig, um die Bedeutung der Formeln zu dem zu machen, was sie heute ist, zumal da Williamson, der Einzige, welcher damals schon mehr als Umsetzungsformeln schreiben wollte, sich von der weiteren Entwicklung der Chemie fernhielt.

Zweckmässig dürfte es sein, Ihnen den durch Frankland vorbereiteten Uebergang der Paarlingstheorie zu einer typischen Anschauung gleich jetzt darzulegen; ich brauche dann, wenn ich auf die Atomicitätsbetrachtungen eingehe, mich nur auf Kolbe's Ansichten zu beziehen, und kann seinen Einfluss besser hervorheben.

Es war für Kolbe keine leichte Aufgabe, Frankland in seinen neuesten Entwicklungsstufen zu folgen; annehmen, dass die Affinität der Elemente stets durch dieselbe Zahl von Atomen ohne Rücksicht auf deren chemischen Charakter gesättigt werde, hiess die elektro-chemische Theorie vollständig aufgeben, hiess erklären, dass die elektro-chemische Natur der Elemente ohne Einfluss sei auf die Entstehung von Verbindungen. Dazu konnte sich Kolbe nicht sofort entschliessen; in seinem Lehrbuch sucht er, die Prämissen der Frankland'schen Argumentation anerkennend, diese durch neue Hypo-

thesen mit den elektrochemischen Grundsätzen zu vereinigen[47]), und erst im Jahre 1857 bekennt er sich zu Frankland's Auffassungen[48]), welche er weiter ausführt, indem er sie zu einer Grundlage der organischen Chemie benutzt. Die ausführliche Darlegung der so gewonnenen Anschauungen gibt er aber erst 1859 in seiner an neuen Ideen reichen Abhandlung: „Ueber den Zusammenhang der organischen und anorganischen Verbindungen" [49]).

Frankland hatte die metallhaltigen Radicale mit den entsprechenden Oxyden verglichen; Kolbe sagt jetzt aus, dass „die organischen Körper durchweg Abkömmlinge anorganischer Verbindungen sind und aus diesen zum Theil durch einfache Substitutionen entstehen". Indem er eine von Liebig angedeutete Idee[50]) ausführt, leitet er die Kohlenstoffverbindungen von der Kohlensäure, die Schwefelverbindungen von der Schwefelsäure ab. Die experimentellen Grundlagen zu diesen Anschauungen gehören theils Mitscherlich[51]), theils Wanklyn[52]) an, dem es gelungen war, aus Natriumäthyl und Kohlensäure Propionsäure darzustellen.

Kolbe bediente sich schon damals, wie auch noch heute, der Gmelin'schen Atom- oder Aequivalentgewichte, indem er gleichzeitig die Molekulargrössen der meisten Verbindungen gemäss der Bestimmungen von Gerhardt, Laurent und Williamson adoptirt. Demnach schreibt er die Kohlensäure C_2O_4 und leitet von diesem Anhydrid scheinbar die organischen Verbindungen wie Säure, Aldehyde, Acetone, Alkohole etc. ab. Ich sage „scheinbar", denn ich werde nachher zeigen, dass dem nicht so ist; vorerst aber gebe ich Kolbe's System in der von ihm gebrauchten Form.

In der Kohlensäure werden intra- und extraradicale Sauerstoffatome unterschieden und dieselbe deshalb $(C_2O_2)O_2$ geschrieben, indem das Kohlenoxyd als Radical der Kohlensäure

47) Kolbe, Lehrbuch der Chemie 1854, I, Einleitung, namentlich S. 20 u. ff. — 48) Annalen der Chemie und Pharm. CI, 257. — 49) Ibid. CXIII, 293. — 50) Ibid. LVIII, 337. — 51) Ibid. IX, 39. — 52) Ibid. CVII, 125.

aufgefasst wird. Wird darin ein extraradicales Sauerstoffatom durch Wasserstoff oder ein Alkoholradical ersetzt, so erhält man die Reihe der fetten Säuren:

$HO, H \quad (C_2O_2)O$ Ameisensäure,

$HO, C_2H_3 (C_2O_2)O$ Essigsäure etc.

Wird auch das zweite Sauerstoffatom durch ein Alkoholradical ersetzt, so entsteht ein Aceton, wird es durch Wasserstoff vertreten, ein Aldehyd:

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} C_2O_2 \text{ Aldehyd} \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} C_2O_2 \text{ Aceton.}$$

Durch Substitution von drei Sauerstoff- durch drei Wasserstoff- oder auch durch zwei Wasserstoffatome und ein Radical erhält man die Alkohole:

$HO \quad H_3 \quad C_2, O$ Methylalkohol,

$HO \left.\begin{matrix} H_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} C_2, O$ Aethylalkohol etc.

Fasst man diese Ableitung näher ins Auge, so wird man erkennen, dass Kolbe's Verfahren nicht vollständig gerechtfertigt ist. Durch Vertretung eines Sauerstoffatoms der Kohlensäure durch Wasserstoff entsteht HC_2O_3 und nicht Ameisensäure. Kolbe hat eben von den Dualisten den Missbrauch übernommen, HO bald hinzuzufügen, bald wegzulassen. Freilich gibt er einen Grund für sein Verfahren an, indem nach ihm die Basicität einer Verbindung (also auch die Anzahl von HO) durch die Zahl der extraradicalen Sauerstoffatome bestimmt ist; so ist Salpetersäure einbasisch, denn sie ist $(NO_4)O$ Schwefelsäure zweibasisch, weil sie zwei extraradicale Sauerstoffatome enthält $(S_2O_4)O_2$; die Phosphorsäure ist dreibasisch $(PO_2)O_3$.

Da nach dieser Auffassungsweise jedes Sauerstoffatom ausserhalb des Radicals einmal HO mit sich führt, wird, wenn Kolbe von der Vertretung eines solchen spricht, stets $O + OH = O_2H$ substituirt, und so aufgefasst lässt sich die Betrachtung streng logisch durchführen. Man muss aber dann

von dem hypothetischen Kohlensäurehydrat $2\,HO, (C_2O_2)\,O_2$ ausgehen.

Durch Vertretung von

O_2H	durch H	erhält man	$HO, H(C_2O_2)O$	Ameisensäure,
O_2H	„ C_2H_3	„ „	$HO, (C_2H_3)(C_2O_2)O$	Essigsäure,
$2\,O_2H$	„ H_2	„ „	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2$	Hofmann's Methylaldehyd,
$2\,O_2H$	„ $(C_2H_3)_2$	„ „	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}C_2O_2$	Aceton,
O_2H durch H u. von O_2 durch H_2			HO, H_3C_2, O	Methylalkohol,
O_2H durch C_2H_3 u. v. O_2 durch H_2			$HO, \left.\begin{matrix}H_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}C_2, O$	Aethylalkohol.

Beim Uebergang der Alkohole in die zugehörigen Säuren werden die beiden Wasserstoffatome wieder durch Sauerstoffäquivalente ersetzt. Kolbe's Anschauung ist jetzt bestimmter als Williamson's. Während dieser einen Uebergang des Radicals C_2H_5 $(C = 12)$ in C_2H_3O annimmt, entsteht nach Kolbe aus $C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\C_2H_3\end{matrix}\right.$, $C_2\begin{matrix}O_2\\C_2H_3\end{matrix}$. Der Unterschied ist wesentlich und führt Kolbe zu der Prognose einer neuen Classe von Alkoholen, welche er mit folgenden Worten ankündigt[53]): „Fasst man die Formeln ins Auge, durch welche ich die rationelle Zusammensetzung der Essigsäure, des zugehörenden Aldehyds und Alkohols ausgedrückt habe, nämlich:

$$HO\,(C_2H_3)\,(C_2O_2)\,O \quad \text{Essigsäure,}$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2 \quad \text{Aldehyd,}$$

$$HO\,\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2, O \quad \text{Alkohol,}$$

so versteht man auf den ersten Blick, wie es kommt, dass von den fünf Wasserstoffatomen im Aethyloxyd des Alkohols bei der Oxydation des letzteren nur zwei Wasserstoffatome und beim Aldehyd nur ein Wasserstoffatom substituirt wird. Es

53) Annalen der Chemie und Pharm. CXIII, 305.

sind eben die selbständig in dem Alkohol und Aldehyd stehenden Wasserstoffatome, welche dem oxydirenden Einfluss unterliegen, und welche sich dem Sauerstoff als viel leichter zugängliche Angriffspunkte darbieten, als die übrigen im Methylradical fester gebundenen Wasserstoffatome.

„Obige Vorstellung von der chemischen Constitution der Alkohole eröffnet uns die Aussicht auf die Entdeckung einer neuen Körperclasse, welche, den Alkoholen bezüglich ihrer Zusammensetzung nahe verwandt, mit diesen voraussichtlich auch einige Eigenschaften theilen werden, in manchen wesentlichen Punkten sich aber verschieden verhalten müssen.“

Auch diese neuen Körper lassen sich aus der Kohlensäure oder den fetten Säuren durch Substitutionen erhalten.

Man hat

$$2\,HO\ (C_2O_2)_2 \quad \text{Kohlensäure,}$$

$$HO\ C_2H_3\ (C_2O_2)\ O \quad \text{Essigsäure,}$$

$$HO\ \left.\begin{matrix} H \\ (C_2H_3)_2 \end{matrix}\right\} C_2O \quad \text{Einfach methylirter Alkohol,}$$

$$HO\ (C_2H_3)_3\ C_2O \quad \text{Zweifach methylirter Alkohol.}$$

Kolbe geht so weit, das chemische Verhalten dieser hypothetischen Körper voraus zu sagen, nach ihm muss nämlich der einfach methylirte Alkohol durch Oxydation Aceton liefern, mittelst einer Reaction, welche dem Uebergang der normalen Alkohole in Aldehyde analog ist:

$$HO\ \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} C_2,O \quad \text{gibt} \quad \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2O_2 \quad \text{Aldehyd,}$$

$$HO\ \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2,O \quad \text{gibt} \quad \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} C_2O_2 \quad \text{Aceton.}$$

Alle diese Ideen haben sich in der glänzendsten Weise gerechtfertigt und haben dadurch auf die Entwicklung der Constitutionsbetrachtungen grossen Einfluss ausgeübt, weshalb ich auch in der nächsten Vorlesung wieder darauf zurückkommen muss.

Die Existenz mehrbasischer Säuren gibt Kolbe jetzt zu; sie entstehen nach ihm aus zwei „Atomen“ Kohlensäure durch

Vertretung von zwei extraradicalen Sauerstoffen (also von zweimal O_2H) durch zweiatomige Radicale wie Aethylen, Phenylen etc.[54]). Es ist

$$\text{Bernsteinsäure} \quad 2HO\,(C_4\,H_4) \left\{\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

$$\text{Phtalsäure} \quad 2HO\,(C_{12}H_4) \left\{\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Ebenso leiten sich die dreibasischen Säuren aus drei Atomen Kohlensäure ab durch Vertretung von drei Sauerstoffatomen durch dreiwerthige Radicale.

Von den übrigen höchst interessanten Erörterungen, welche die Abhandlung enthält, erwähne ich noch die Auffassung der Sulfosäuren, bei denen auch jetzt wieder die schon früher betonte Analogie mit den Carbonsäuren hervortritt. Gerade wie diese aus der Kohlensäure entstehen, deriviren jene von der Schwefelsäure. Man hat

$$2HO\,(S_2\,O_4) \quad O_2 \quad \text{Schwefelsäure,}$$
$$HO\,(C_2H_3)\,(S_2O_4)\,O \quad \text{Methylschwefelsäure,}$$
$$HO\,(C_{12}H_5)\,(S_2O_4)\,O \quad \text{Benzolschwefelsäure.}$$

Die zweibasischen Sulfosäuren entstehen aus zwei Atomen Schwefelsäure.

$$2HO\,(C_2H_2) \begin{pmatrix} S_2O_4 \\ S_2O_4 \end{pmatrix} O_2 \ \text{Disulfometholsäure,}$$

$$2HO\,(C_{12}H_4) \begin{pmatrix} S_2O_4 \\ S_2O_4 \end{pmatrix} O_2 \ \text{Disulfobenzolsäure.}$$

Kolbe kennt ausserdem intermediäre Säuren, welche sich von einem Atom Kohlensäure und einem Atom Schwefelsäure ableiten; dahin gehören die Essigschwefelsäure und Benzoëschwefelsäure:

$$2HO\,(C_2\,H_2) \begin{pmatrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{pmatrix} O_2 \ \text{Essigschwefelsäure,}$$

$$2HO\,(C_{12}H_4) \begin{pmatrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{pmatrix} O_2 \ \text{Benzoëschwefelsäure.}$$

[54]) Die Annahme von mehratomigen Alkoholradicalen verdanken wir nicht Kolbe, sondern wie aus den folgenden Entwicklungen hervorgeht, Williamson und Wurtz.

Diese Auffassung gibt eine einfache Erklärung der von Buckton und Hofmann beobachteten Ueberführung der Essigschwefelsäure eigentlich des Acetonitrils in Disulfomethohlsäure bei Behandlung mit Schwefelsäure[55]. Es wird dabei C_2O_2 durch S_2O_4 ersetzt.

Auf die anderen Punkte dieser bedeutenden Abhandlung kann ich hier nicht eingehen, muss Ihnen aber das Studium derselben anrathen, da sie voll genialer Ideen ist. Freilich sind auch Ansichten darin vertreten, zu denen ich mich nicht bekennen kann. So hat z. B. Kolbe den Begriff der Mehratomigkeit nicht in der Weise aufgefasst, wie ihn Williamson festgestellt hatte, sonst könnte er nicht fragen, warum nicht auch Aminsäuren mit einbasischem Radical existiren, wenn man wie Gerhardt und Kekulé diese auf den Typus $NH_3 + H_2O$ bezieht[56]. Es kann sich daher nicht darum handeln zu discutiren, ob Kolbe nicht vor Kekulé die Vieratomigkeit des Kohlenstoffs erkannt habe. Wenn Ersterer auch unbestreitbare Verdienste um die Entstehung der Constitutions-, oder wie Butlerow sagt, Structurformeln hat, so ist doch sein Antheil an der Entwicklung der Begriffe von Atomigkeit (Valenz und Werthigkeit) der Elemente und Radicale nur ein unbedeutender, so viel ich glaube, deshalb, weil er die Unterscheidung zwischen Molekül, Atom und Aequivalent nicht machte.

Die Lehre von der Valenz konnte und musste entstehen, sobald man Atom und Aequivalent von einander trennte. Waren die Atome nicht gleichwerthig, so musste die Frage nach der Valenz des einen in Bezug auf ein anderes aufgeworfen werden. Diejenigen also, welche obige Begriffe zuerst von einander schieden, haben den ersten Schritt zu den Atomigkeitsbetrachtungen gethan, und in dieser Beziehung müssen Dumas, Liebig und Laurent genannt werden. Während durch die Substitutionserscheinungen der verschiedene Werth der Elemente erkannt wurde, hat die Theorie der mehrbasischen Säuren zu der Idee der mehratomigen Radicale geführt; beide Ansichten

[55]) Annalen der Chemie und Pharm. C, 129. — [56]) Ibid. CXIII, 324.

halten sich längere Zeit nebeneinander, ohne wesentliche Einwirkung der einen auf die andere, bis durch Kekulé eine Verschmelzung zu Stande kam, d. h. bis die Werthigkeit der Radicale durch die der Elemente erklärt wurde.

Schon in der letzten Vorlesung haben wir gesehen [57]), wie Williamson zur Aufstellung des Begriffs von mehratomigen Radicalen geführt wurde. Er benutzte denselben zur Erklärung des Zustandekommens chemischer Verbindungen, indem nach ihm die mehrbasischen Radicale die Fähigkeit besitzen, mehrere Atomgruppen zusammenzuhalten. Nur Wenige verstanden damals die Bedeutung, welche in Williamson's Worten lag, und nur Wenige erkannten die Ausdehnung, welche man ihnen geben konnte. Unter diesen war es besonders Kekulé, dessen Scharfsinn sogleich die Tragweite der Williamson'schen Ideen einsah und sie zur Erklärung seiner 1853 entdeckten Thiacetsäure benutzt [58]).

Derselbe vergleicht die Reactionen von Chlor- und Schwefelphosphor auf Essigsäure, indem er schreibt:

$$5 \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O + P_2S_5 = 5 \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} S + P_2O_5$$

$$5 \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O + 2\,PCl_5 = \frac{5\,C_2H_3OCl}{5\,HCl} + P_2O_5$$

$$(C = 12,\ O = 16,\ S = 32 \text{ etc.})$$

Daran anknüpfend bemerkt er: „Das Schema zeigt die Beziehungen zwischen den mit den Chlor- und den Schwefelverbindungen des Phosphors erhaltenen Reactionen. Man sieht in der That, dass die Zersetzung im Wesentlichen dieselbe ist, nur zerfällt bei Anwendung der Chloride des Phosphors das Product in Chlorothyl (C_2H_3OCl) und Salzsäure, während bei der Anwendung der Schwefelverbindungen des Phosphors beide Gruppen vereinigt bleiben, weil die den zwei Atomen Chlor äquivalente Menge Schwefel nicht theilbar ist."

[57]) Vergl. S. 226. — [58]) Annalen der Chemie und Pharm. XC, 309.

Diese Gesichtspunkte führen Kekulé dazu, für die Richtigkeit der „neuen Atomgewichte" (Gerhardt's Aequivalente) eine Lanze zu brechen. „Es sind diese," nach Kekulé, „ein besserer Ausdruck der Thatsachen als die früher gebräuchliche Schreibart. Selbst wenn man neue Formeln annimmt mit Beibehaltung der alten Aequivalente, so ist nicht einzusehen, warum Phosphorsulfid aus Alkohol Mercaptan erzeugt, während Phosphorchlorid Chloräthyl und Salzsäure bildet (C_4H_5Cl und HCl), warum nicht diese ebenso wie die beiden Gruppen C_4H_5S und HS vereinigt bleiben u. s. w. — Es ist eben nicht nur Unterschied in der Schreibweise, vielmehr wirkliche Thatsache, dass ein Atom Wasser zwei Atome Wasserstoff und nur ein Atom Sauerstoff enthält, und dass die einem untheilbaren Atom Sauerstoff äquivalente Menge Chlor durch zwei theilbar ist, während der Schwefel wie Sauerstoff selbst zweibasisch ist, so dass ein Atom äquivalent ist zwei Atomen Chlor[59])."

Dies sind die Worte eines Mannes, der nicht nur im Stande ist, die Ideen Anderer zu verarbeiten, sondern der auch die Wissenschaft durch selbständige Gedanken weiter fördern kann.

Von wesentlichem Einfluss auf die Ausbildung der Theorie mehratomiger Radicale waren die Untersuchungen der metallhaltigen Radicale durch Frankland und Andere, und des Ersteren Ansichten über Sättigungscapacität, ferner die interessante Abhandlung Odling's über Salze, die grossartigen Arbeiten von Berthelot über das Glycerin, von Wurtz über die Glycole und von Hofmann über die Polyamine. Wir wollen diese einer näheren Betrachtung unterwerfen.

Odling[60]) bewirkt dadurch einen Fortschritt, dass er die Idee der Polybasicität auch auf Metalle anwendet und für alle Salze, auch für die der Sesquioxyde, für welche Gerhardt Aequivalentformeln geschrieben hatte, wieder Molekularformeln einführt. Er bezieht nicht nur wie Williamson vor ihm die

[59]) Annalen der Chemie und Pharm. XC, 314. — [60]) Journal of the Chem. Soc. VII, 1, 1854.

mehratomigen Säuren auf condensirte Typen, sondern er kennt auch mehratomige Basen, die sich in ähnlicher Weise auffassen lassen. So schreibt er z. B.

Wismuthoxyd $\left.\begin{matrix} Bi''' \\ Bi''' \end{matrix}\right\} 3\,O$, salpeters. Wismuthoxyd $\left.\begin{matrix} 3\,NO_2' \\ Bi''' \end{matrix}\right\} 3\,O$ [61]).

Diejenigen Metalle, welche nach Gerhardt verschiedene Aequivalentgewichte haben, erhalten jetzt mehrere Atomicitäten; Odling kennt z. B. das Eisen ein- und dreiatomig, das Zinn ein- und zweiatomig, wodurch er folgende Formeln erhält:

Eisenoxyd $\left.\begin{matrix} Fe_2''' \\ Fe_2''' \end{matrix}\right\} O_3$ entsprech. der Citronensäure $\left.\begin{matrix} C_6H_5O_4''' \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$

Eisenoxydul $\left.\begin{matrix} Fe' \\ Fe' \end{matrix}\right\} O$ „ „ Salpetersäure $\left.\begin{matrix} NO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$

Ganz interessant ist auch die Auffassung der Säuren des Phosphors; Odling schreibt:

Gewöhnliche Phosphorsäure	$\left.\begin{matrix} PO''' \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$
Pyrophosphorsäure	$\left.\begin{matrix} P_2O_2^{VI} \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_5$
Metaphosphorsäure	$\left.\begin{matrix} PO''' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$
Phosphorige Säure	$\left.\begin{matrix} PO'''\,PH_2''' \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_5$
Unterphosphorige Säure	$\left.\begin{matrix} PH_2''' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Nach Odling steht also die phosphorige Säure zur Pyrophosphorsäure in derselben Beziehung wie unterphosphorige Säure und Metaphosphorsäure. Ein ähnliches Verhältniss findet statt zwischen Unterschwefelsäure und Schwefelsäure einerseits und Oxalsäure und Kohlensäure andererseits.

$\left.\begin{matrix} CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$	$\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$	$\left.\begin{matrix} SO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$	$\left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$
Kohlensäure	Oxalsäure	Schwefelsäure	Unterschwefels.

61) Durch die kleinen Striche über den Symbolen der Atome deutet Odling deren Atomicität an.

Ungefähr gleichzeitig veröffentlichte Kay, Schüler Williamson's[62]), eine Arbeit, offenbar von seinem Lehrer angeregt, welche unser Interesse verdient. Derselbe hatte durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Chloroform einen Aether erhalten, welchem er den Namen dreibasischer Ameisensäureäther gab, und der nach folgender Reaction entstanden war:

$$\begin{matrix} CH \\ Cl_3 \end{matrix} + 3 \begin{matrix} C_2H_5 \\ Na \end{matrix} O = \begin{matrix} CH \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix} O_3 + 3\,NaCl.$$

Dabei macht Williamson ausdrücklich darauf aufmerksam, dass in dem neuen Körper die Reste von drei Molekülen Alkohol durch das dreiwerthige Radical CH zusammengehalten sind. Dies war das erste Beispiel eines mehratomigen Kohlenwasserstoffradicals; bald sollte es sich zeigen, wie werthvoll diese Idee war: Berthelot, damals mit der Untersuchung des Glycerins beschäftigt, welche in ihren wesentlichsten Theilen 1854 vollendet war[63]), fand das sehr wichtige Resultat, dass das Glycerin sich in drei verschiedenen Verhältnissen mit den Säuren verbinden kann. So war

Monostearin	= 1 Glycerin	+ 1 Stearinsäure	— 2 Wasser
	$= C_6H_8O_6$	$+ C_{36}H_{36}O_4$	$- 2\,HO$
		$(C = 6, O = 8)$	
Distearin	= 1 Glycerin	+ 2 Stearinsäure	— 4 Wasser
	$= C_6H_8O_6$	$+ 2\,C_{36}H_{36}O_4$	$- 4\,HO$
		(Berthelot schreibt 2 HO)	
Tristearin	= 1 Glycerin	+ 3 Stearinsäure	— 6 Wasser
	$= C_6H_8O_6$	$+ 3\,C_{36}H_{36}O_4$	$- 6\,HO$
Monochlorhydrin	= 1 Glycerin	+ 1 Salzsäure	— 2 Wasser
	$= C_6H_8O_6$	$+ HCl$	$- 2\,HO$
Dichlorhydrin	= 1 Glycerin	+ 2 Salzsäure	— 4 Wasser
	$= C_6H_8O_6$	$+ 2\,HCl$	$- 4\,HO.$

Diese Thatsachen interpretirt Berthelot in der folgenden Art: „Meine Versuche beweisen, dass das Glycerin dem Alkohol gegenüber dieselbe Beziehung zeigt, wie die Phosphor-

62) Proced. Roy. Soc. VII, 135. — 63) Comptes rendus XXXVIII, 668; Annalen der Chemie und Pharm. LXXXVIII, 304, XCII, 301.

säure der Salpetersäure gegenüber. Während die letzte nur eine einzige Reihe neutraler Salze hervorbringt, erzeugt die Phosphorsäure drei verschiedene Reihen neutraler Salze; die normalphosphorsauren, die pyrophosphorsauren und die metaphosphorsauren. Werden diese drei Reihen von Salzen durch eine starke Säure bei Gegenwart von Wasser zersetzt, so entsteht dieselbe Phosphorsäure. Ebenso bildet auch der Alkohol nur eine Reihe neutraler Aether, während das Glycerin drei von einander verschiedene Reihen neutraler Verbindungen erzeugt. Auch diese drei Reihen regeneriren durch ihre Zersetzung in Gegenwart von Wasser das Glycerin".

Ich kann mich mit dieser Auffassung nicht ganz einverstanden erklären, denn Berthelot scheint übersehen zu haben, dass die Pyro- und Metaphosphorsäure mit der Orthophosphorsäure Odling's[64]) weder gleiche Zusammensetzung noch gleiche Basicität haben, während in den von Berthelot dargestellten Aethern stets dasselbe Glycerin enthalten ist. Glücklicher in der Auffassung dieser merkwürdigen Thatsachen war Wurtz, welcher das Glycerin als einen dreiatomigen Alkohol ansieht und ihn $\left.\begin{matrix} C_6H_5''' \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6$ schreibt[65]). Die von Berthelot untersuchten Verbindungen entstehen nach Wurtz aus diesem Alkohol durch Vertretung von 1, 2 und 3 Wasserstoffatomen durch Säureradicale. Dabei macht er aufmerksam, wie die einatomige Gruppe C_6H_7 durch Verlust von H_2 in den dreiwerthigen Rest C_6H_5 übergeht ($C = 6$, $O = 8$).

Einem genialen Denker wie Wurtz konnte es nicht entgehen, dass die Existenz ein- und dreiatomiger Alkohole nothwendig die von zweiatomigen in sich schliesst, und er beginnt sofort mit Versuchen, welche die Darstellung solcher Körper zum Zweck haben. Nach seiner Betrachtungsweise musste er in dem noch hypothetischen Alkohol ein zweiatomiges Radical vermuthen: die einwerthige Gruppe C_6H_7 und die dreiwerthige

64) Philos. Mag. (4) XVIII, 368, 1859. — 65) Annales de Chimie et de Phys. (3) XLIII, 492.

C_6H_5 gaben zur Bildung der einatomigen und dreiatomigen Alkohole Veranlassung; den zweiatomigen Alkoholen mussten die Homologen von C_6H_6 entsprechen[66]. Für die Richtigkeit dieser Ansicht sprachen die zum Theil schon längst bekannten Chlorüre und Bromüre; es handelte sich nur darum sie in die entsprechenden Oxydhydrate umzuwandeln, und das Ziel war erreicht. Die Wirkung der basischen Oxydhydrate entsprach Wurtz' Hoffnungen nicht; jetzt kamen ihm frühere Erfahrungen zu Hülfe: vier Jahre vorher hatte er eine Reaction entdeckt, um eine ähnliche Umwandlung auszuführen[67]; diese hatte sich seither in mehreren Fällen bewährt[68], und es sollte sich nun zeigen, dass dieselbe den Namen einer allgemeinen Methode verdiente. Wurtz erhielt nämlich durch Erhitzen von Aethylenjodür mit essigsaurem Silber einen Essigäther, der bei der Zersetzung mit Kali den gewünschten Alkohol lieferte:

$$C_4H_4J_2 + 2\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Ag\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2\,AgJ$$

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2\,KHO_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2$$

So gelang Wurtz, die Darstellung des ersten zweiatomigen Alkohols, des Glycols[69], wodurch er reichlich für die Schwierigkeiten der Untersuchung belohnt wurde; denn selten hat die Entdeckung eines einzigen Körpers einen solchen Einfluss auf die Entwicklung der Chemie ausgeübt, selten hat eine einzige Verbindung eine solche Reihe von schönen und nützlichen Untersuchungen hervorgerufen, wie gerade das Glycol. Lassen Sie mich diese Behauptung dadurch rechtfertigen, dass ich Ihnen Einiges über die Verbindungen, welche mit dem Glycol im nächsten Zusammenhang stehen, mittheile.

Durch Oxydation des Glycols erhielt Wurtz Glycolsäure und Oxalsäure[70]. Die Erstere war identisch mit dem Körper,

66) Vergl. Odling, Journal of the royal Inst. 1855. — 67) Comptes rendus XXXV, 310, XXXIX, 335. — 68) Zinin, Annalen der Chemie u. Pharm. XCVI, 361; Cahours und Hofmann C, 356. — 69) Comptes rendus XLIII, 199, 1856; vergl. auch XLIII, 478, XLV, 306, XLVI, 244, XLVII, 346. — 70) Ibid. XLIV, 1306.

den Horsford vor mehr als zehn Jahren aus dem Glycocoll dargestellt hatte[71]) und dessen Natur durch Strecker bekannt wurde[72]). Ganz ebenso entsteht aus dem Propylglycol die Milchsäure[73]), als deren Formel Wurtz $\left.\begin{matrix} C_6H_4O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ feststellt, indem er sowohl diese, wie Glycolsäure, als zweibasische Säuren auffasst[74]). — Von grosser Bedeutung war ferner die Entdeckung des Aethylenoxyds und der Polyäthylenalkohole. Durch Behandlung des aus dem Glycol durch Salzsäure entstehenden Glycolchlorhydrins $\left.\begin{matrix} H \\ C_4H_4 \\ Cl \end{matrix}\right\} O_2$ mit Kalilauge[75]) erhielt Wurtz den Aether des zweiatomigen Alkohols, der sich zu diesem wie das Anhydrid der Schwefelsäure zu ihrem Hydrat verhält:

$C_4H_4O_2$ Aethylenoxyd	$S_2O_4 \,.\, O_2$ Schwefelsäureanhydrid
$\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ Glycol	$\left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ Schwefelsäurehydrat.

Durch Erhitzen des Aethylenoxyds mit Glycol stellt dann Wurtz die Polyäthylenalkohole dar[76]), welche Laurenço kurz vorher aus Aethylenbromür und Glycol erhalten hatte[77]). Die Wichtigkeit dieser Körper wurde durch die mittelst Oxydation aus ihnen dargestellten Säuren erhöht[78]); sie waren vortreffliche Beispiele für die Bildung von Substanzen nach condensirten Typen, wie sie denn auch Wurtz später sehr gut zur Erklärung der Silicate zu benutzen verstand[79]). Mit Ammoniak und dessen Analogen endlich erhielt Wurtz aus dem Aethylenoxyd sauerstoffhaltige Basen[80]), welche Körper in der jüngsten Zeit

[71]) Annalen der Chemie und Pharm. LX, 1. — [72]) Ibid. LXVIII, 55; vergl. Socoleff und Strecker LXXX, 38. — [73]) Comptes rendus XLVI, 1228. — [74]) Strecker hatte (Ann. der Chemie u. Pharm. LXXXI, 247) die Formel der Milchsäure doppelt so gross angenommen. — [75]) Comptes rendus XLVIII, 101, XLIX, 813, L, 1195, LIV, 277. — [76]) Ibid. XLIX, 813. — [77]) Ibid. XLIX, 619. — [78]) Annales de Chimie et de Phys. (3) LXIX, 317. — [79]) Repert. de Chimie pure II, 449; vergl. auch Leçons sur quelques points de philos. chim., Paris 1864, p. 181. — [80]) Comptes rendus XLIX, 898, LIII, 338.

durch die Synthese des Neurins aus Glycolchlorhydrin und Trimethylamin[81]) ein neues Interesse gewonnen haben.

Die Auffassung des Aethylens als zweiatomiges Radical gab Hofmann ein Mittel[82]), die von Cloëz 1853 dargestellten Basen[83]) richtig zu interpretiren. Sie erschienen jetzt als von zwei Molekülen Ammoniak ableitbare Körper, die also für das Glycol dasselbe sind, was Aethylamin für den Alkohol ist. Durch ein sehr sorgfältiges Studium dieser Substanzen[84]) ist es Hofmann gelungen, neue Beweise für die Richtigkeit der Theorie mehratomiger Radicale beizubringen, und eine klare Auffassung der verwickelten Metallammoniakverbindungen anzubahnen.

Es wäre ungerecht, wenn ich diese Betrachtungen schlösse, ohne wenigstens einige Worte über Buff's Anrecht in Bezug auf die Erkenntniss der Zweiatomigkeit des Aethylens anzuführen. Einen Monat vor Wurtz' erster Veröffentlichung über das Glycol hatte Buff der Royal Society eine Abhandlung eingereicht, worin er die zweiatomige Natur der Kohlenwasserstoffe $C_n H_n$ ($C = 6$) zu beweisen sucht[85]). Er hatte durch Behandlung des Aethylenchlorürs mit Schwefelcyankalium einen Körper von der Formel $C_4 H_4 Cy_2 S_4$ erhalten, und dieser erzeugte bei der Oxydation durch Salpetersäure eine mit Buckton's und Hofmann's Disulfätholsäure identische Verbindung[86]), für welche Buff den Namen äthylenschweflige Säure vorschlägt, indem er sie $\left.\begin{matrix} H \\ C_4H_4 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} S_2O_6 \\ \\ S_2O_6 \end{matrix}$ formulirt. Die Bildung des Sulfocyanäthylens wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_4H_4Cl_2 + 2 \left.\begin{matrix} Cy \\ K \end{matrix}\right\} S_2 = C_4 \left.\begin{matrix} Cy \\ H_4 \\ Cy \end{matrix}\right\} \begin{matrix} S_2 \\ \\ S_2 \end{matrix} + 2 KCl$$

81) Comptes rendus LXV, 1015. — 82) Ibid. XLVI, 255. — 83) Instit. 1853, 213; Jahresbericht 1853, p. 468. — 84) Proc. Rog. Soc. X, 224 u. 594; Comptes rendus XLIX, 781, LI, 234; Proc. Roy. Soc. XI, 278, Comptes rendus LIII, 18 etc. — 85) Proc. Roy. Society, 10. Juni 1856. — 86) Ann. der Chemie und Pharm. C, 129.

Aus der ganzen Abhandlung geht hervor, dass Buff die zweiatomige Natur des Aethylens erkannt hat, und dass er in dieser Hinsicht mit Wurtz mindestens gleiche Ansprüche hat. Was den experimentellen Beweis dieser Idee betrifft, so lassen sich beide Arbeiten nicht vergleichen. Wurtz' Untersuchung der Glycole gehört zu den glänzendsten Leistungen der neueren Zeit; durch sie ward den Hypothesen über die verschiedene Valenz der Radicale eine Basis geboten, wie sie breiter und grossartiger nicht verlangt werden konnte. Buff's Versuche entsprachen denselben theoretischen Ideen, doch hätten sie wohl niemals zu den Consequenzen führen können, welche aus Wurtz' Arbeiten gezogen wurden.

Dreizehnte Vorlesung.

Idee der Typen. — Erklärung der Natur der Radicale durch die Valenz der Elemente. — Vieratomigkeit des Kohlenstoffs. — Specifische Volume. — Constitutionsformeln. — Scheidung zwischen Atomicität und Basicität. — Isomerien bei Alkoholen und Säuren. — Wasserstoffärmere Körper. — Theorie der aromatischen Verbindungen.

Ich habe mich in der letzten Vorlesung damit beschäftigt, Ihnen darzulegen, wie durch die Arbeiten von Williamson, Frankland, Kekulé, Odling, Berthelot, Wurtz und Hofmann die Idee der Mehratomigkeit der Radicale und Elemente zu einer grossen Bedeutung gelangte. Ich beginne heute damit, Ihnen zu zeigen, wie die Typen durch jene Ideen erklärt werden können [1]).

Kolbe hatte damals die Gerhardt'sche Betrachtungsweise als eine willkührliche angegriffen [2]); Wurtz bemüht sich nachzuweisen, dass dem nicht so ist, dass die vier Typen Gerhardt's, welche seiner Ansicht nach auf drei reducirt werden können, die verschiedenen Condensationszustände der Materie repräsentiren. Wurtz nimmt neben dem Typus Wasserstoff H_2, noch die Typen H_2H_2 und H_3H_3 an. Dem ersteren entspricht das Wasser H_2O, welches aus H_2H_2 durch Ersetzung von H_2 durch O entsteht, während das Ammoniak

[1]) Annales de Chimie et de Phys. (3) XLIV, 306. — [2]) Lehrbuch der Chemie I, 50.

dreifach condensirten Wasserstoff darstellt, worin die Hälfte dieses Elementes durch den dreibasischen Stickstoff vertreten ist. Da alle diese Moleküle in Gasform denselben Raum erfüllen, so ist Wurtz' Ansicht vollständig gerechtfertigt: ein Atom Wasserstoff nimmt, je nachdem es sich in Körpern befindet, welche dem Typus H_2, H_4 oder H_6 angehören, 1, $^1/_2$ oder $^1/_3$ Volumen ein. Wurtz hält die Existenz von noch stärker condensirten Zuständen der Materie für möglich, geht aber auf die Aufstellung von diesen entsprechenden Typen nicht ein. Dies ist zu bedauern, weil die Chemie vielleicht schon jetzt einen wesentlichen Schritt vorwärts gethan hätte. So wurde die Entwicklung um zwei Jahre verzögert, wenn ein solcher Ausdruck hier erlaubt ist, denn erst 1857, gelegentlich der Erörterungen über die Constitution des Knallquecksilbers, theilt Kekulé mit [3]), dass man sowohl diese wie die der übrigen Verbindungen der Methylreihe, zu welchen nach Kekulé's Versuchen das Knallquecksilber zu rechnen ist, auf den Typus Methylwasserstoff C_2H_4 beziehen kann [4]).

Er schreibt dann:

C_2H_4,	C_2H_3Cl,	C_2HCl_3,	$C_2(NO_4)Cl_3$
Methylwasserstoff,	Methylchlorür,	Chloroform,	Chlorpikrin,

$C_2(NO_4)_2Cl_2$	$C_2H_3(C_2N)$	$C_2(C_2N)(NO_4)Hg_2$
Marignac's Oel [5]),	Acetonitril,	Knallquecksilber.

Hiermit war der Anfang gemacht, allein noch war der Typus C_2H_4 von nur geringem Nutzen. So lange er nicht auf alle Kohlenstoffverbindungen auszudehnen war, konnte keine Rede davon sein, ihn zur Basis eines Systems der organischen Chemie zu machen, was er später wirklich wurde. Noch fehlte eine Idee, durch welche erst solches möglich wurde; vielleicht hatte sie Kekulé damals schon erfasst und wagte nur nicht, sie zu veröffentlichen; vielleicht auch war ihm die

[3]) Annalen der Chemie und Pharm. CI, 200. — [4]) (C = 6, O = 8). Warum Kekulé jetzt wieder diese Atomgewichte gebraucht, nachdem er sie vier Jahre vorher für unrichtig hingestellt hatte, bleibt unerklärt. — [5]) Ann. der Chemie und Pharm. XXXVIII, 16.

Hypothese von der Verkettung der Kohlenstoffatome noch nicht gekommen. Jedenfalls müssen seine damaligen Ansichten den 1858 über die Natur des Kohlenstoffs veröffentlichten schon sehr nahe gewesen sein; denn Ende 1857, als er die Typen auf die Mehratomigkeit der Elemente zurückführt[6]), spricht er die Vieratomigkeit des Kohlenstoffs geradezu aus; allein diese so wichtige Idee wird nur beiläufig erwähnt und führt ihn nicht zu weiteren Folgerungen.

Endlich im Frühjahr 1858 erscheint jene Abhandlung, welche für unsere Wissenschaft eine so fundamentale Bedeutung hat[7]). Kekulé beginnt damit, auf die Nothwendigkeit des Studiums der Natur der Elemente hinzuweisen; nur dieses kann seiner Ansicht nach dazu führen, die Basicität der Radicale zu erklären. Für die organische Chemie spielt bei derartigen Betrachtungen der Kohlenstoff die erste Rolle, und so werden denn die Eigenschaften dieses Elementes von Kekulé einer sehr eingehenden Prüfung unterworfen. „Betrachtet man die einfachsten Verbindungen dieses Elementes CH_4, CH_3Cl, CCl_4, $CHCl_3$, $COCl_2$, CO_2, CS_2 und CHN, so fällt es auf, dass die Mengen Kohlenstoff, welche die Chemiker als geringst mögliche, als Atom erkannt haben, stets vier Atome eines ein-, oder zwei eines zweiatomigen Elementes bindet, dass allgemein die Summe der chemischen Einheiten der mit einem Atom Kohlenstoff verbundenen Elemente gleich vier ist. Dies führt zu der Ansicht, dass der Kohlenstoff vieratomig ist.“ Jetzt tritt auch die Idee von dem Zusammenhang der Kohlenstoffatome auf und wird in ganz ausführlicher Weise besprochen: „Für Substanzen, die mehrere Kohlenstoffatome enthalten, muss man annehmen, dass ein Theil der Atome wenigstens, durch die Affinität des Kohlenstoffs gehalten werde, und dass die Kohlenstoffatome selbst sich aneinander anlagern, wobei natürlich ein Theil der Affinität des einen gegen einen ebenso grossen Theil der Affinität des anderen gebunden wird.

„Der einfachste und deshalb wahrscheinlichste Fall einer

[6]) Annalen der Chemie und Pharm. CIV, 130. — [7]) Ibid. CVI, 129.

solchen Aneinanderlagerung von zwei Kohlenstoffatomen ist nun der, dass eine Verwandtschaft des einen Atoms mit einer des anderen gebunden wird. Von den 2 . 4 Verwandtschaftseinheiten der zwei Kohlenstoffatome werden also zwei verbraucht, um die beiden Atome zusammenzuhalten; es bleiben mithin sechs übrig, die durch Atome anderer Elemente gebunden werden können."

Unter der hier gemachten Voraussetzung lässt sich die Zahl von Valenzen anderer Elemente, welche an *n* untereinander verbundene Kohlenstoffatome treten können, durch die Gleichung ausdrücken:

$$4n - 2n + 2 = 2n + 2$$

Freilich gibt Kekulé diese Art der gegenseitigen Bindung der Kohlenstoffpartikeln nicht als die einzige; er macht darauf aufmerksam, dass man im Benzol und dessen Homologen eine dichtere, „die nächst einfache" Aneinanderlagerung annehmen könne.

Zur Charakteristik des Standpunkts, den Kekulé damals einnahm, will ich noch hervorheben, dass er, was den Werth der Formeln betrifft, ein Anhänger Gerhardt's ist und diese nicht als die Lagerung der Atome ausdrückend, sondern nur als Umsetzungsformeln auffasst. Er behält denn auch die Schreibweise Gerhardt's bei und nimmt wie dieser an, dass für einen Körper mehrere rationelle Formeln möglich sind. Dass durch die Idee des vieratomigen Kohlenstoffs diese eine neue Gestaltung erhalten können, weiss Kekulé sehr wohl, doch vermeidet er, darauf näher einzugehen. Solches begreift sich, wenn man bedenkt, dass Kekulé den Symbolen nur diese beschränkte Bedeutung zulegt, indem er glaubt, dass nur die physikalischen Eigenschaften der Körper dazu führen können, Hypothesen über die Lagerung der Atome aufzustellen. Diese Ansichten haben ein um so grösseres Interesse, als schon früher von sehr gewichtiger Seite behauptet worden war, dass man einer Substanz nicht zwei Formeln beilegen, sie nicht auf verschiedene Typen beziehen könne: Kopp hatte bei der Zusammenstellung der Resultate seiner vortrefflichen Unter-

suchung[8]) über die specifischen Volume der Flüssigkeiten nachgewiesen, dass sich diese aus der Zusammensetzung berechnen lassen, wenn man jedem Element ein gewisses specifisches Volum anweist, welches nicht in allen Fällen das gleiche, sondern von der Rolle, welche das Element in der Verbindung spielt, abhängig ist. So kommen z. B. nach Kopp dem Sauerstoff zwei verschiedene specifische Volume zu, je nachdem er sich im Radical oder ausserhalb desselben befindet. Danach war es für die Berechnung der specifischen Volume von Aldehyden und Acetonen durchaus nicht gleichgültig, ob man sie auf den Wasserstoff- oder auf den Wassertypus bezog, während Gerhardt Beides für zulässig erklärt hatte[9]); die Kopp'sche Regel stimmte nur für ersteren Fall. Kopp hebt dies hervor und weist darauf hin, dass sich gerade hierdurch der Propylaldehyd von dem isomeren Allylalkohol unterscheidet:

$\left.\begin{matrix} C_3H_5O \\ H \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O$
Aldehyd der Propionsäure	Allylalkohol.

Es darf gewiss als ein sehr wichtiges Symptom betrachtet werden, dass jetzt die Chemiker der Gerhardt'schen Schule durch physikalische Gründe dahin gedrängt werden, ihren Formeln und Speculationen einen grösseren Werth beizulegen, als ihnen bisher berechtigt erschien. Dazu bedurfte es nun freilich keiner grossen Anregung; so scheint es, als ob schon Couper wirkliche Constitutionsformeln habe schreiben wollen. Dieser hatte nämlich und zwar unabhängig von Kekulé, die Vieratomigkeit des Kohlenstoffs benutzend, dargelegt, wie sich daraus die Existenz sehr vieler organischer Verbindungen erklären lasse. Ich möchte diese Abhandlung Couper's[10]) mit der kurz vorher von Kekulé erschienenen vergleichen, und Ihnen zeigen, wie die beiden Forscher, von verschiedenen Gesichtspunkten ausgehend, zu sehr ähnlichen Resultaten gelangen.

[8]) Annalen der Chemie u. Pharm. XCII, 1, XCV, 121, XCVI, 1, 153, 303, XCVII, 374 und namentlich C, 33. — [9]) Gerhardt, Traité de chimie organique IV, 632 u. 805. — [10]) Comptes rendus XLVI, 1157; Annales de Chimie et de Phys. LIII, 469.

Kekulé war, indem er den geistigen Inhalt der Typen erfasste und erklärte, auf die Vieratomigkeit des Kohlenstoffs und die gegenseitige Bindung der Atome gekommen. Couper im Gegentheil verwirft die Typen, weil sie ihm den philosophischen Bedingungen, welche man an eine Theorie stellen muss, nicht zu genügen scheinen. Das Gerhardt'sche System beruht nach ihm auf allgemeinen Sätzen, aus welchen die einzelnen Fälle abgeleitet werden, während er nur den umgekehrten Weg für richtig erklärt. Couper hält für nöthig, zuerst die Eigenschaften der Elemente zu studiren und stellt als solche auf

1) die Wahlverwandtschaft, Affinität,
2) die Gradverwandtschaft.

Die letztere regelt die Grenzen der Verbindungsfähigkeit und fällt ungefähr mit dem zusammen, was wir heute Werthigkeit, Valenz oder Atomigkeit nennen. Bei den ferneren Betrachtungen beschränkt sich Couper auf die Bestimmung der Gradverwandtschaft des Kohlenstoffs und glaubt durch sie die organischen Verbindungen erklären zu können. Es sind nun wesentlich zwei Eigenschaften dieses Elementes, welche zu dessen Charakterisirung dienen. 1) Es verbindet sich nur mit einer paaren Zahl von Wasserstoffatomen, und 2) vereinigt sich mit sich selbst. Die letztere Behauptung wird durch den Hinweis auf die kohlenstoffhaltigen Körper gerechtfertigt: es kann denselben Wasserstoff, Sauerstoff etc. entzogen und durch Chlor ersetzt werden, ohne dass der Zusammenhalt aufhört, weshalb dieser nicht in den substituirbaren Atomen gesucht werden kann. Das Maximum der mit einem Kohlenstoffatom in Verbindung stehenden Zahl von Atomen ist vier und Couper erhält deshalb als Schema (Typus?) für die organischen Körper

$$n M_4 - m N_2.$$

Diese Betrachtungen genügen zum Verständniss der Couper'schen Formeln, von denen ich einige Beispiele anführen will (C = 12, O = 8)[11]:

[11]) Ueber die Eigenschaften des Sauerstoffatoms macht Couper eigenthümliche Hypothesen, offenbar um nicht bei der Salzbildung eine Vertretung des

$$\begin{array}{ccc}
\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\begin{smallmatrix} H_2 \\ O-OH \end{smallmatrix} \end{array} &
\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\begin{smallmatrix} O_2 \\ O-OH \end{smallmatrix} \end{array} &
\begin{array}{ll} CH_3 & H_3C \\ | & \quad | \\ C\begin{smallmatrix} H_2 \\ O-O \end{smallmatrix} & \begin{smallmatrix} H_2 \\ \end{smallmatrix}C \end{array} \\
\text{Alkohol,} & \text{Essigsäure,} & \text{Aether,}
\end{array}$$

$$\begin{array}{cccc}
\begin{array}{l} C\begin{smallmatrix} O-OH \\ H_2 \end{smallmatrix} \\ | \\ C\begin{smallmatrix} H_2 \\ O-OH \end{smallmatrix} \end{array} &
\begin{array}{l} C\begin{smallmatrix} O-OH \\ O_2 \end{smallmatrix} \\ | \\ C\begin{smallmatrix} O_2 \\ O-OH \end{smallmatrix} \end{array} &
N\left\{\begin{array}{l} H \\ C \end{array}\right. &
N\left\{\begin{array}{l} O-OH \\ C \end{array}\right. \\
\text{Glycol,} & \text{Oxalsäure,} & \text{Blausäure,} & \text{Cyansäure.}
\end{array}$$

Hier begegnen wir zum ersten Male Constitutionsformeln im heutigen Sinne des Worts, Symbolen, welche aus der Erkenntniss der Atomigkeit der Elemente hervorgegangen sind. Uebrigens verdient hervorgehoben zu werden, dass die Ansicht, welche durch dieselben über Alkohol und Essigsäure ausgesprochen sind, mit der Kolbe's[12]) zusammenfallen und dass nur in der Schreibweise Verschiedenheiten liegen.

Diese beiden Abhandlungen von Kekulé und Couper bilden die Grundlagen unserer Ansichten über den Aufbau der Verbindungen. Durch dieselben erhielt die organische Chemie eine neue Richtung, und sie können als das Wichtigste betrachtet werden, was auf speculativem Gebiete für unsere Wissenschaft in neuester Zeit geleistet wurde. Die Bemühungen der letzten zehn Jahre nämlich waren hauptsächlich darauf gerichtet, das Princip der Vieratomigkeit des Kohlenstoffs benutzend, zu Anschauungen über die gegenseitigen Beziehungen der sich bindenden Atome zu gelangen, und es muss jetzt meine Aufgabe sein, Ihnen diesen letzten Theil der Entwicklungsgeschichte darzulegen.

Bei diesen Constitutionsbetrachtungen bedurfte man natürlich neben der Hypothese über die Natur des Kohlenstoffs einer ganzen Reihe von experimentellen Daten, so dass, da die

Wasserstoffs durch Metall (eine Reduction des Oxyds) voraussetzen zu müssen. Nach ihm ist O = 8 zweiwerthig; die eine Valenz muss aber stets durch Sauerstoff gesättigt sein. Die Grenze der Verbindungsfähigkeit des Stickstoffs wird zu 5 angenommen. — [12]) Vergl. S. 250.

Kenntniss derselben nur eine lückenhafte war, es oft Jahre langer Bemühungen bedurfte, um für gewisse Körperclassen eine Anwendung des Atomigkeitsprincips zur Ermittelung der rationellen Formel zu ermöglichen. Bis heute sogar ist es nicht gelungen, diese Aufgabe vollständig zu lösen; noch immer existiren Hunderte von Substanzen, die nicht in das System einzuordnen sind. Das Wesentlichste aber ist geschehen: man hat sich überzeugt, dass die Lehre von der Atomigkeit als Basis eines Gebäudes brauchbar ist, und wir sind in dieser Beziehung Kekulé zu grossem Danke verpflichtet, der durch sein vortreffliches Lehrbuch den Beweis geliefert hat. Wenn demselben von mancher Seite vorgeworfen wird, dass es in der Durchführung den aufgestellten Principien nicht immer getreu blieb, welche Beschuldigung nicht ganz grundlos ist, so wollen wir hier darauf aufmerksam machen, dass solches nur in Fällen geschah, wo die Thatsachen zur endgültigen Entscheidung nicht ausreichten, eine ganz consequente Haltung also kaum möglich war.

Es kann nicht die Aufgabe einer historischen Darstellung sein, die Durchführung allgemeiner Principien ausführlich zu verfolgen; diese muss sich auf die Entwicklungsgeschichte des Entstehens und Untergangs leitender Ideen beschränken, während die Aufzählung der Thatsachen und ihre Anordnung unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt den Inhalt der Wissenschaft selbst bildet, und deshalb in Lehrbüchern abgehandelt werden muss. Hier muss ich mich damit begnügen, Ihnen dasjenige vorzubringen, was wesentlich zur Befestigung des Systems diente, was zu neuen Begriffen oder Ansichten führte, und was uns mit den Principien nicht vereinbar erscheint und uns berechtigt, einen baldigen Untergang der heutigen Theorien vorherzusehen.

Ich will mit der Besprechung einer Discussion über die Constitution der Milchsäure beginnen, welche innerhalb der Jahre 1858 und 1860 fällt und die Trennung von Atomicität und Basicität bei Säuren nach sich zog. Dem Vorgange Gerhardt's folgend, welcher die Milchsäure als zweibasische Säure auffasste[13]),

[13]) Gerhardt, Traité I, 682.

hatten viele Chemiker die Formel der Milchsäure verdoppelt und schrieben sie $C_{12}H_{12}O_{12}$ ($C = 6$, $O = 8$), während die interessante Synthese des Alanin's, und die Ueberführung dieser Verbindung in Milchsäure durch Strecker[14]) die halbirte Formel wahrscheinlicher machte. Für die letztere Ansicht brachte Wurtz durch die Oxydation des Propylglycols einen entscheidenden Grund bei[15]); zugleich schien dadurch auch die zweibasische Natur bestätigt, so dass Wurtz schrieb:

$$\underset{\text{Glycol,}}{\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4} \qquad \underset{\text{Glycolsäure,}}{\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4} \quad (C = 6,\ O = 8)$$

$$\underset{\text{Propylglycol,}}{\left.\begin{matrix}C_6H_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4} \qquad \underset{\text{Milchsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4}$$

Die Reaction des Fünffach-Chlorphosphors, welche das Chlorid $C_6H_4Cl_2O_2$ lieferte, das durch Alkohol in den Chlormilchsäureäther $\left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\C_4H_5\\Cl\end{matrix}\right\}O_2$, dem Glycolchlorhydrin entsprechend, überging, war ein neues Argument zu Gunsten dieser Ansicht, während die Dampfdichte des zuletzt genannten Körpers die angenommene Molekulargrösse rechtfertigte[16]).

Kolbe betrachtet die Milchsäure als einbasisch, er nennt sie Oxypropionsäure, indem er zwischen ihr und der Propionsäure dieselben Beziehungen voraussetzt, wie zwischen Oxybenzoësäure und Benzoësäure[17]). Ebenso wie Gerland die Amidobenzoësäure durch salpetrige Säure in Oxybenzoësäure überführen lehrte[18]), kann auch die Milchsäure aus Alanin erhalten werden. Dieses und das Glycocoll sind als Amidosäuren aufzufassen, welche Ansicht durch die von Perkin und Duppa[19]) beobachtete Ueberführung der Bromessigsäure in Glycocoll eine neue Stütze fand, so dass Kolbe schreiben konnte:

$$\underset{\text{Propionsäure,}}{HO,(C_4H_5)C_2O_2,O};\ \underset{\text{Alanin,}}{HO,\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_2,O};\ \underset{\text{Milchsäure.}}{HO,\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\O_2H\end{matrix}\right.\right)C_2O_2,O}$$

14) Annalen der Chemie und Pharm. LXXV, 27. — 15) Comptes rendus XLV, 306. — 16) Ibid. XLVI, 1228. — 17) Annalen der Chemie und Pharm. CIX, 257. — 18) Ibid. XCI, 185. — 19) Ibid. CVIII, 106.

Die von Wurtz dargestellten Körper sucht Kolbe mit seiner Anschauung in Einklang zu bringen, indem er das Lactylchlorid für Chlorpropionsäurechlorid erklärt, das durch Alkohol in Chlorpropionsäureäther übergeht, wie denn Ullrich aus demselben durch nascenten Wasserstoff Propionsäureäther erhält[20]). Auch die Darstellung von Glycolsäure aus Monochloressigsäure, welche Kekulé gelungen war[21]), hätte Kolbe als zu Gunsten seiner Ideen sprechend anführen können, während Kekulé darin den Uebergang einer einatomigen in eine zweiatomige Säure findet[22]).

Jetzt bringt Wurtz neue Beweise für die Richtigkeit seiner Ansicht[23]); solche findet er in der Existenz der zweibasischen milchsauren Salze, welche von Engelhard und Madrell[24]) und von Brüning[25]) beschrieben worden waren. Weiter gelingt ihm die Darstellung des zweibasischen Milchsäureäthers durch Behandlung von Chlorpropionsäureäther mit Natriumäthylat, des Lactamethans und des Buttermilchsäureäthers. Die Reduction von Milchsäure durch Jodwasserstoff zu Propionsäure, welche Reaction Lautemann entdeckte[26]), und die Ueberführung des Chlorpropionsäureäthers in Alanin[27]) geben dagegen Kolbe neue Anhaltspunkte für die Annahme, dass die Milchsäure eine einbasische Oxysäure sei, welche er als einbasische Säuren definirt, in welchen ein intraradicales Wasserstoffatom durch HO_2, Wasserstoffsuperoxyd, vertreten ist[28]). Die schon mehrfach hervorgehobene Analogie zwischen Carbon- und Sulfonsäuren wird zur Bekräftigung der vertheidigten Ideen benutzt, indem die Milchsäure mit der Isäthionsäure verglichen wird.

Man hat $HO\,(C_4H_5)\,C_2O_2,O$ Propionsäure $\qquad HO\left(C_4\begin{cases}H_4\\HO_2\end{cases}\right)C_2O_2,O$ Milchsäure

20) Annalen der Chemie und Pharm. CIX, 268. — 21) Ibid. CV, 286; vergl. auch R. Hoffmann, ibid. CII, 1. — 22) Vergl. auch Heidelberger Jahrbücher 1858, 339. — 23) Comptes rendus XLVIII, 1092. — 24) Annalen der Chemie u. Pharm. LXIII, 93. — 25) Ibid. CIV, 192. — 26) Ibid. CXIII, 217. — 27) Kolbe, ibid. CXIII, 220. — 28) Ibid. CXII, 241.

$HO(C_4H_5)S_2O_4, O$ — Aethylschwefelsäure (Aethylschwefligesäure)

$HO\left(C_4 \begin{Bmatrix} H_4 \\ HO_2 \end{Bmatrix}\right) S_2O_4, O$ — Isäthionsäure.

Bei der Discussion, so weit wir sie jetzt betrachtet haben, bis Anfang 1859, scheint Kolbe's Anschauungsweise eher geeignet, den Thatsachen Rechnung zu tragen, als die von Wurtz, namentlich konnte man durch sie die Beziehungen zwischen den fetten und den Milch-Säuren, sowie die Isomerieerscheinungen, welche Wurtz im folgenden Jahre bei den Aethern der letzteren entdeckte[29]), vortrefflich erklären. Was Kolbe verkennt, sind die von Wurtz hervorgehobenen Relationen zwischen den Glycolen und diesen Säuren[30]), und auch 1860, wo er auf die Constitution der Milchsäure zurückkommt, nimmt er noch denselben Standpunkt ein[31]). Er betont den Unterschied der zwei durch Radicale vertretbaren Wasserstoffatome der Milchsäure und Glycolsäure, gibt aber nicht zu, dass die Wasserstoffsuperoxydgruppen, welche sie enthalten, auch in den Glycolen vorkommen.

Unterdessen war Wurtz einen Schritt weiter gegangen. Er führt die Unterscheidung zwischen Atomigkeit und Basicität einer Säure ein[32]). Während die erstere durch die Valenz des vorhandenen Radicals bestimmt ist, wird die letztere von der Anzahl durch Metalle vertretbarer Wasserstoffatome bedingt. Nach Wurtz „hängt die Leichtigkeit, mit der eine Säure Wasserstoff gegen Metall austauscht, nicht nur von der Anzahl Wasserstoffäquivalente ausserhalb des Radicals, von den typischen Wasserstoffatomen, ab, sondern auch von der Natur des Radicals. Mit der Zunahme von Sauerstoff im Radical wird dieses elektronegativer, der typische Wasserstoff basischer (elektropositiver).

29) Annales de Chimie et de Phys. LIX, 161. — 30) Vergl. bes. Annalen der Chemie u. Pharm. CIX, 262 etc. — 31) Ibid. CXIII, 306. — 32) Bulletin de la Soc. chim. 13. Mai 1859; Annales de Chimie et de Phys. LVI, 342.

„Man hat

$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}C_3H_3O\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$
Glycol	Glycolsäure	Oxalsäure	Glycerin	Glycerinsäure
2 typische Hatome	2 typische H. 1 basisches H.	2 typische H. 2 basische H.	3 typ. H.	3 typische H. 1 basisches H.

Die Glycerinsäure ist dreiatomig, aber nur einbasisch, die phosphorige und Cyanursäure sind dreiatomig und zweibasisch.“ Uebrigens betrachtet Wurtz die Milchsäure als zweibasisch, als in der Constitution von der Glycolsäure verschieden. Er wird dazu durch die Existenz der von Brüning und Anderen beschriebenen milchsauren Salze genöthigt.'

Noch in demselben Jahre erschien die erste Lieferung von Kekulé's Lehrbuch, und da sollte es sich zeigen, wie leicht die Natur der Milchsäuren aufzuklären war, wenn man bis auf die Elemente selbst zurückging, was Kekulé gethan. Wenn er sich auch der typischen Schreibweise bedient, so wird diese doch durch sogenannte graphische Formeln, welche die Beziehungen der Atome ausdrücken sollen, erläutert. Diese Symbole waren eine neue Sprache, die Constitution der Verbindungen auszudrücken; dieselbe war einige Zeit im Gebrauch, wurde jedoch später wieder durch geschriebene Formeln ersetzt, die sich den von Couper eingeführten nähern. Ich bediene mich hier der letzteren; der Inhalt bleibt natürlich unverändert.

Es ist dann

$\begin{matrix}CH_3\\ \vert\\ CH_2OH\end{matrix}$	$\begin{matrix}CH_3\\ \vert\\ COOH\end{matrix}$	$\begin{matrix}CH_2OH\\ \vert\\ CH_2OH\end{matrix}$	$\begin{matrix}COOH\\ \vert\\ COOH\end{matrix}$
Alkohol	Essigsäure	Glycol	Oxalsäure

Die Beziehung der Atome in der Glycolsäure ergab sich für Kekulé durch die von ihm entdeckte Bildungsweise aus Chloressigsäure und lässt sich durch die Formel $\begin{matrix}CH_2OH\\ \vert\\ COOH\end{matrix}$ darstellen. Dieselbe enthält, wie auch die Milchsäure, zwei typische Wasserstoffe, d. h., wie Kekulé jetzt erklärt[33]), zwei durch

[33]) Kekulé, Lehrbuch der Chemie I, S. 130 und 174.

Vermittlung des Sauerstoffs mit dem Kohlenstoff verbundene Wasserstoffatome, welche in ihren Eigenschaften verschieden sind, indem sich der eine wie der typische Wasserstoff der Essigsäure verhält und von zwei Sauerstoffatomen beeinflusst ist, während der andere eine dem typischen Wasserstoff des Alkohols ähnliche Rolle spielt. Die Lösung des Räthsels war jetzt gegeben, denn diese Auffassung erklärte den Anhängern der Atomigkeitslehre alle chemischen Reactionen der Glycolsäure, sowohl deren Beziehung zum Glycol, wie auch zur Essigsäure. Kekulé hat einige Jahre später durch die Reaction von Bromwasserstoff auf diese Säuren[34]) den Nachweis geliefert, dass sie hierbei ebenso leicht in die zugehörigen Bromüre übergehen, wie die Alkohole, wodurch die früher ausgesprochenen Ansichten über „alkoholischen Wasserstoff" in diesen Verbindungen eine neue Stütze erhielten.

Dass die Kohlensäure, welche homolog mit der Glycolsäure erschien, Salze mit zwei Atomen Metall bildete, dass sie eine zweibasische Säure war, konnte Kekulé auch erklären. Die Formel des hypothetischen Hydrats wurde $CO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$; beide Wasserstoffatome waren gleichmässig durch den Sauerstoff beeinflusst, es war also kein Grund zu einer Verschiedenheit vorhanden[35]).

Hier muss noch besonders darauf hingewiesen werden, dass Kolbe's Formel der Glycolsäure mit der eben gebrauchten eine grosse Aehnlichkeit hat, wenn man nur den Inhalt und nicht die Form berücksichtigt; es lag wohl an der etwas complicirten Schreibweise, dass Kolbe nicht alle Folgerungen zog, welche in der Formel enthalten waren. Ueberhaupt sollten die Vortheile der Kolbe'schen Betrachtungsweise immer mehr zu Tage kommen: 1862 erhielt Friedel durch Wasserstoffaddition an Aceton einen Propylalkohol[36]) identisch mit dem von Ber-

[34]) Annalen der Chemie u. Pharm. CXXX, 11. — [35]) Kekulé, Lehrbuch der Chemie I, 739. — [36]) Comptes rendus LV, 53; Annalen der Chemie und Pharm. CXXIV, 324.

thelot aus Propylen dargestellten[37]). Kolbe[38]) erkannte diesen sofort als den ersten Repräsentanten der von ihm vorhergesehenen Gruppe von isomeren Alkoholen[39]), gab ihm die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}C_2O,HO$, behauptete seine Verschiedenheit von dem Gährungspropylalkohol Chancel's[40]), hauptsächlich durch einen Oxydationsversuch zu entscheiden, da der neue Alkohol dabei Aceton regeneriren müsse, wie Friedel dieses wirklich nachwies[41]).

Zwei Jahre später kommt Kolbe wieder auf diese Alkohole zurück[42]). Durch Vergleichung der Ammoniakbasen mit den Alkoholen gelangt er zu dem Schlusse, dass ganz ähnliche Isomeriefälle bei diesen wie bei jenen stattfinden müssen:

$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}C_2,O,HO$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}C_2,O,HO$
Methylamin	Methylirter Methylalkohol Methylcarbinol	Aethylamin	Aethylirter Methylalkohol Aethylcarbinol
$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2,O,HO$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}C_2,O,HO$
Bimethylamin	Zweifach methylirter Methylalkohol Bimethylcarbinol	Trimethylamin	Dreifach methylirter Methylalkohol Trimethylcarbinol

Kolbe dehnt jetzt seine Betrachtungen auf die Säuren aus und glaubt auch in dieser Classe Isomerieerscheinungen vorhersehen zu können. Etwas früher hatte Frankland durch Behandlung des Oxalsäureäthers mit Zinkäthyl Leucinsäure dargestellt[43]), und diese interessante Synthese hatte in Kolbe die neuen Ideen hervorgerufen. Er fasst die Frankland'sche Säure,

37) Comptes rendus XLIV, 1350. — 38) Zeitschrift für Chemie u. Pharm. 1862, 687. — 39) Vergl. S. 250. — 40) Annalen der Chemie u. Pharm. LXXXVII, 127. — 41) Rep. Chimie pure V, 247. — 42) Zeitschrift für Chemie u. Pharm. 1864, 30; Annalen der Chemie und Pharm. CXXXII, 102. — 43) Proc. Roy. Soc. XII, 396; Annalen der Chemie und Pharm. CXXVI, 109.

wie dieser selbst, als Biäthyloxyessigsäure auf und schreibt $C_2\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\HO_2\end{matrix}\right\}C_2O_2,O,HO$. Ihr entspricht die Biäthylessigsäure. Ebenso kennt Kolbe eine Bimethylessigsäure, die er Isobuttersäure nennt, da sie nach ihm verschieden von der gewöhnlichen Buttersäure ist:

$$C_6H_7(C_2O_2)O,HO \qquad \left(C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right.\right)C_2O_2,O,HO$$

Buttersäure Isobuttersäure.

Von der Formel der Valeriansäure nimmt Kolbe drei Isomere an: die dreifach methylirte Essigsäure, die Methyläthylessigsäure und die Propylessigsäure. Von diesen Verbindungen leiten sich isomere Derivate, z. B. Oxysäuren, ab, zu welchen Kolbe Städler's Acetonsäure zählt[44].

Diese Ansichten haben ihre volle Bestätigung gefunden, wodurch Kolbe's genialer Forscherblick einen grossen Triumph feierte. Friedel's Acetonalkohol ist der erste hierher gehörige Versuch und deshalb von grosser Bedeutung. Da durch Freund's Synthese die Constitution des Acetons festgestellt war, so konnte über die Formel des neuen Propylalkohols kaum ein Zweifel sein; sie wurde von Erlenmeyer[45], nachdem er den Alkohol mit dem aus Glycerin dargestellten identisch gefunden hatte[46], zur Aufklärung der Constitution des dreiatomigen Alkohols benutzt.

Die Entdeckung der „Hydrate" durch Wurtz[47] folgte der des Isopropylalkohols unmittelbar nach. Wurtz erhielt sie durch Behandlung der Kohlenwasserstoffe aus der Aethylenreihe mit Jodwasserstoff und Silberoxyd und studirte ihre Eigenschaften namentlich am Amylenhydrat, dessen Verschiedenheit vom Amylalkohol er nachweisen konnte. Anfangs fasste der be-

[44]) Annalen der Chemie u. Pharm. CXI, 320. — [45]) Ibid. CXXXIX, 111. — [46]) Zeitschrift für Chemie u. Pharm. 1864, 642. — [47]) Comptes rendus LV, 370, LVI, 715, 793; ibid. LVII, 479.

rühmte französische Gelehrte diese Körper als Verbindung des Kohlenwasserstoffs mit Wasser auf und formulirte C_5H_{10}, H_2O, welche Anschauung durch das leichte Zerfallen in diese Bestandtheile gerechtfertigt wurde. Später glaubt Wurtz die Verschiedenheit von den normalen Alkoholen dadurch erklären zu können, dass er in den Hydraten die Bindung des einen Wasserstoffatoms anders (weniger innig) voraussetzt, als in den damit isomeren Körpern[48]).

Kolbe hält auch diese Substanzen zu der von ihm vorhergesehenen Gruppe gehörig[49]) und sucht dies durch einen Oxydationsversuch zu beweisen, welcher, wie auch Wurtz[50]) constatirte, Aceton ergab. Uebrigens erschien Wurtz diese Thatsache zu einer Meinungsänderung nicht genügend[51]), und wenn auch die Mehrzahl der Chemiker sich heute zu Kolbe's Ansicht bekennt, wenn sie auch annehmen, dass die Isomerie von einer verschiedenen Constitution des Kohlenwasserstoffs (C_5H_{11}) und nicht von einer eigenthümlichen Bindung der Elemente herrührt, so ist doch die Frage noch nicht vollständig gelöst.

Hieran schliesst sich die Auffindung der tertiären Alkohole durch Butlerow[52]). Ihre Constitution wird durch ihre Bildungsart nicht aufgeklärt, doch scheint sie durch das Studium der Oxydationsproducte sicher gestellt. Namentlich sind die jüngsten Arbeiten Butlerow's, die Darstellung von Isobuttersäure etc., geeignet, jeden Zweifel in dieser Beziehung zu heben[53]).

Was die Isomerie in der Fettsäurereihe betrifft, so hat Erlenmeyer 1864 den Isobuttersäureäther auf dem von Kolbe vorgeschlagenen Wege erhalten[54]) und ihn mit gewöhnlichem Buttersäureäther identisch erklärt, während Morkownikoff später durch ein genaues Studium der Salze die Verschieden-

[48]) Zeitschrift für Chemie u. Pharm. 1864, 419. — [49]) Annalen der Chemie u. Pharm. CXXXII, 102. — [50]) Comptes rendus LVIII, 971. — [51]) Ibid. LXVI, 1179. — [52]) Bulletin de la Soc. chim. 1863, 484; II, 106, V, 582; Annalen der Chemie u. Pharm. CXLIV, 1. — [53]) Annalen der Chemie u. Pharm. CXLV, 271. — [54]) Zeitschrift für Chemie u. Pharm. 1864, 642.

heit constatirte[55]) und ausserdem nachwies, dass die Acetonsäure mit der Oxisobuttersäure identisch ist[56]). Von wesentlicher Bedeutung für diese Frage sind die bewunderungswürdigen Synthesen Frankland's und Duppa's. Diesen Forschern ist gelungen, aus der Oxalsäure in Körper der Milchsäurereihe überzugehen, welche sie dann weiter in die entsprechenden Glieder der Acrylsäure verwandelten[57]). Ausserdem haben sie durch Einführung von Alkoholradicalen in die Essigsäure aus dieser die höheren Homologen dargestellt[58]). Durch diese mit grosser Genauigkeit ausgeführten Untersuchungen ist eine Erkenntniss der Constitution von Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalt angebahnt.

Bei allen derartigen Betrachtungen ist es von entscheidendem Werthe, dass durch Schorlemmer die Identität von Methyl mit Aethylwasserstoff festgestellt worden war[59]). Erst nach Erledigung dieser Thatsache konnte eine Gleichheit der vier Valenzen des Kohlenstoffs angenommen werden, die erste Bedingung, um den heute sehr gebräuchlichen „Structurformeln" Vertrauen zu schenken.

Schon aus den angeführten Arbeiten werden Sie ersehen haben, dass es einer wissenschaftlichen Chemie wesentlich zur Aufgabe fällt, Isomerieerscheinungen zu erklären. Derartige Fälle kommen so häufig vor, dass wohl auch der bestorganisirte Kopf nicht im Stande wäre, die Thatsachen zu übersehen, wenn diese ohne jede theoretische Vorstellung aneinandergereiht würden. Es hat sich aber gezeigt, dass die graphischen oder Structurformeln sehr wohl geeignet sind zur Erklärung bekannter und zur Prognose neuer Isomerien, und daher darf Sie nicht wundern, dass die Bemühungen der Chemiker jetzt mehr als je auf die Aufstellung solcher rationeller Formeln gerichtet sind. Natürlicher Weise kann ich hier nicht allen

55) Annalen der Chemie und Pharm. CXXXVIII, 361. — 56) Zeitschrift für Chemie 1867, 434. — 57) Annalen der Chemie u. Pharm. CXXXIII, 80; CXXXV, 25; CXXXVI, 1; CXLII, 1. — 58) Ibid. CXXXV, 215; CXXXVIII, 204 u. 328. — 59) Ibid. CXXXI, 76; vergl. auch Carius, ibid. CXXXI, 173, und Schöyen, ibid. CXXX, 233.

diesen Bestrebungen Rechnung tragen, ich muss vielmehr darauf bedacht sein, Ihnen das Princip auseinanderzusetzen, dessen man sich bedient, um aus den Reactionen auf die Constitution zu schliessen. Dieses sagt aus, dass bei den Umsetzungen die gegenseitigen Beziehungen der Atome ungeändert bleiben mit Ausnahme derjenigen, welche gelöst werden, dass aber die eintretenden Atome oder Atomgruppen diese Relationen wieder ausfüllen. Ich glaube mich nicht zu täuschen, wenn ich diesen Grundsatz als eine neue Form des Laurent'schen Substitutionsgesetzes betrachte[60]; er ist eine Verallgemeinerung desselben, hat aber gleichzeitig einen anderen Sinn dadurch erhalten, dass wir nicht mehr die räumliche Lagerung, sondern nur die gegenseitigen Beziehungen der Atome, d. h. die Art ihrer Bindung ermitteln wollen. Leider ist kein allgemeiner Beweis dieses Princips gegeben, nicht einmal sind Versuche ausgeführt worden, welche dahin zielen. Seine Richtigkeit, die freilich nicht über jeden Zweifel erhaben ist, wird nur deshalb angenommen, weil die daraus gezogenen Folgerungen übereinstimmende Resultate ergeben haben, d. h., weil sie für dieselbe Substanz auf identische Formeln führten, welche Bildungsart man auch ins Auge fasste. Vielleicht ist es nicht unpraktisch, Ihnen dieses durch ein Beispiel nachzuweisen: ich wähle hierzu die Acetonsäure, welche auf verschiedenen Wegen dargestellt worden ist. Dabei setze ich die Constitution einiger einfacher Verbindungen als bekannt voraus, deren Structur übrigens bei Zugrundelegung von vieratomigem Kohlenstoff, dreiatomigem Stickstoff, zweiatomigem Sauerstoff und Zink, und einatomigem Chlor und Wasserstoff kaum anders gedacht werden kann; nämlich Phosgengas $C\begin{matrix}Cl_2\\O\end{matrix}$,

Zinkmethyl $Zn\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$, Blausäure $C\begin{matrix}N\\H\end{matrix}$ und Oxalsäure $\begin{matrix}CO_2H\\|\\CO_2H\end{matrix}$.

Es lässt sich dann die Bildung der Acetonsäure durch folgende Gleichungen ausdrücken:

60) Vergl. Seite 151.

1)
$$C\begin{array}{l}Cl_2\\O\end{array} + Zn\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array} = C\begin{array}{l}(CH_3)_2\\O\end{array} + ZnCl_2$$

$$C\begin{array}{l}O\\(CH_3)_2\end{array} + C\begin{array}{l}H\\N\end{array} = \begin{array}{l}\;\;OH\\C\,CN\\\;\;(CH_3)_2\end{array}$$

$$\begin{array}{l}\;\;OH\\C\,CN\\\;\;(CH_3)_2\end{array} + 2H_2O = \begin{array}{l}\;\;OH\\C\,CO_2H\\\;\;(CH_3)_2\end{array} + NH_3$$

2)
$$C\begin{array}{l}O\\(CH_3)_2\end{array} + H_2 = \begin{array}{l}\;\;OH\\C\,H\\\;\;(CH_3)_2\end{array}$$

$$\begin{array}{l}\;\;OH\\C\,H\\\;\;(CH_3)_2\end{array} + HJ = \begin{array}{l}\;\;J\\C\,H\\\;\;(CH_3)_2\end{array} + H_2O$$

$$\begin{array}{l}\;\;J\\C\,H\\\;\;(CH_3)_2\end{array} + C\begin{array}{l}K\\N\end{array} = \begin{array}{l}\;\;CN\\C\,H\\\;\;(CH_3)_2\end{array} + KJ$$

$$\begin{array}{l}\;\;CN\\C\,H\\\;\;(CH_3)_2\end{array} + 2H_2O = \begin{array}{l}\;\;CO_2H\\C\,H\\\;\;(CH_3)_2\end{array} + NH_3$$

$$\begin{array}{l}\;\;CO_2H\\C\,H\\\;\;(CH_3)_2\end{array} + Br_2 = \begin{array}{l}\;\;CO_2H\\C\,Br\\\;\;(CH_3)_2\end{array} + HBr$$ [61])

$$\begin{array}{l}\;\;CO_2H\\C\,Br\\\;\;(CH_3)_2\end{array} + O\begin{array}{l}H\\K\end{array} = \begin{array}{l}\;\;CO_2H\\C\,OH\\\;\;(CH_3)_2\end{array} + KBr$$

3)
$$\begin{array}{l}\;\;CO_2H\\C\,O\\\;\;OH\end{array} + Zn\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array} = \begin{array}{l}\;\;CO_2H\\C(CH_3)_2\\\;\;OH\end{array} + ZnO$$ [62])

Sie dürfen übrigens nicht glauben, dass eine solche Uebereinstimmung stets stattfindet; es sind viele Fälle bekannt, bei welchen die Constitution aus einer Entstehungsart gefolgert, nicht zusammenfällt mit der Formel, die man von einer anderen

[61]) Diese Gleichung enthält eine Hypothese, welche aber nothwendig ist, um zu dem identischen Resultat zu gelangen. — [62]) Die Reaction verläuft in Wirklichkeit weniger einfach doch ist das Endproduct dasselbe.

Bildung oder von den Zersetzungsproducten ausgehend, ableiten kann[63]; wir sind dann gezwungen, bei einer der vorgegangenen Reactionen eine Umwandlung des Körpers in einen isomeren vorauszusetzen, d. h. wir müssen annehmen, dass der oben aufgestellte Grundsatz keine Anwendung findet, dass bei einer Umsetzung die im Molekül verbliebenen Atome ihre gegenseitigen Beziehungen geändert haben. Derartige Beispiele sind sehr geeignet, unseren Glauben an die Richtigkeit des Grundsatzes zu erschüttern und verdienen schon deshalb unser grösstes Interesse; sie sind vielleicht die ersten Anzeichen einer Umwälzung der heutigen Theorien.

Vor fünfzehn Jahren hat Rochleder[64]) darauf aufmerksam gemacht, dass namentlich eine Classe von Körpern sehr leicht isomere Umwandlungen erleidet; er nannte dieselben lückenhafte Verbindungen, weil sie durch das Herausnehmen von Aequivalenten aus gesättigten Substanzen entstehen. Dieselben werden heute vielfach wasserstoffärmere Körper genannt, und wir wollen ihnen eine eingehendere Betrachtung widmen, da ihr Studium von grossem Interesse ist.

Couper hatte in seiner Abhandlung über die Theorie organischer Verbindungen[65]) dem Kohlenstoff die Fähigkeit zugeschrieben, bald zwei, bald vier Affinitätseinheiten auszuüben; ihm fiel es daher nicht schwer, die Existenz von Verbindungen wie Kohlenoxyd, Aethylen etc. zu erklären. Unter Anderen haben sich Wurtz[66]) und Kolbe[67]) dieser Auffassung angeschlossen. Letzterer leitet die wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffe vom Kohlenoxyd als Typus ab, indem er in allen diesen Körpern ein oder mehrere Kohlenstoffatome annimmt,

[63]) Vergl. z. B. Carius, Annalen der Chemie und Pharm. CXXXI, 172; Tollens, ibid. CXXXVII, 311; Friedel und Ladenburg, ibid. CXLV, 190; Linnemann und Siersch, ibid. CXLIV, 137; Butlerow und Ossokin, ibid. CXLV, 257; Simpson, ibid. CXLV, 373; Erlenmeyer, ibid. CXLV, 365. — [64]) Sitzungsberichte der Wiener Akademie XI, 852, XII, 727; ferner ibid. XLIX, (2. Abtheilung.) 115. — [65]) Annales de Chimie et de Phys. (3) LIII, 459. — [66]) Leçons sur quelques points de phil. chim. p. 136. — [67]) Lehrbuch der organischen Chemie I, 738, II, 576.

welche mit zwei Affinitäten wirksam sind. Er schreibt C_2O_2 Kohlenoxyd, $C_2\frac{H}{C_2H_3}$ Aethylen, $C_2\frac{H}{C_4H_5}$ Propylen, $C_2\frac{H}{C_2H}$ oder $C_2 . C_2H_2$ Acetylen.

Kekulé hat Anfangs versucht, die wasserstoffärmeren Körper durch eine dichtere Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome zu erklären[68]), später aber bei seinen schönen und wichtigen Untersuchungen über organische Säuren[69]), scheint es, der Idee den Vorzug gegeben, es seien in diesen Substanzen die Affinitäten des Kohlenstoffs nicht vollständig gesättigt, sondern freie Verwandtschaftseinheiten oder auch Lücken enthalten. Diese Annahme gewann sowohl durch Kekulé's eigene als auch durch Carius' Versuche[70]), wonach dieselben sich mit Wasserstoff, Chlor, unterchloriger Säure etc. verbinden konnten, an Wahrscheinlichkeit, und so wurde die Möglichkeit directe Additionen einzugehen ein Kriterium für die Gruppe, welches jedoch nicht entscheidend genannt werden kann, da auch Substanzen, die wir zu den gesättigten zählen, diese Fähigkeit besitzen. Zu den letzteren Verbindungen gehören namentlich Aldehyde und Acetone etc., Körper, welche vollständig an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoff enthalten; zur Erklärung der Thatsachen wird die Annahme gemacht, dass bei der Addition die Gruppe $(C = O)''$ in $(C — O)''''$ d. h. ein zweiatomiges in ein vieratomiges Radical übergeht.

Während so einerseits die Eigenschaft, sich mit Molekülen (oder Atomen) zu verbinden, nicht unbedingt zur Trennung der beiden Körperclassen benutzt werden kann, wurden gleichzeitig die Chemiker durch Kekulé's Theorie der aromatischen Verbindungen[71]) darauf geführt, ebenso wie in diesen, in allen wasserstoffärmeren Körpern eine dichtere Bindung der Kohlenstoffatome anzunehmen. Dieser Umschwung in den Ansichten ist wichtig genug, unsere Aufmerksamkeit zu verdienen. Sie

[68]) Lehrbuch der organischen Chemie I, 166. — [69]) Annalen der Chemie u. Pharm. CXVII, 120, Suppl. I, 129, 338; Suppl. II, 85, CXXX, I. — [70]) Ibid. CXXIV, 265; CXXVI, 195; CXXIX, 167. — [71]) Ibid. CXXXVII, 129.

müssen mir daher erlauben, Ihnen einige derjenigen Versuche mitzutheilen, deren Resultate von wesentlichem Werthe für die Aufstellung der Ansichten Kekulé's gewesen sind. In dieser Beziehung sind namentlich die schönen Synthesen der aromatischen Kohlenwasserstoffe zu erwähnen, welche Fittig in Gemeinschaft mit Tollens[72]) und Anderen[73]) ausgeführt hat. Dieselben bedienten sich hierzu einer von Wurtz herrührenden Methode[74]), d. h. sie behandelten Gemenge von Bromsubstitutionsproducten der aromatischen Kohlenwasserstoffe und Alkoholjodüren mit Natrium, wodurch ihnen die Darstellung von Homologen der angewandten Körper gelang. Sie konnten so zeigen, dass das Methylbenzol, aus Brombenzol und Jodmethyl erhalten, identisch ist mit Toluol, dass aber Aethylbenzol verschieden ist von Xylol, welches seinerseits in den Eigenschaften dem Methyltoluol oder Dimethylbenzol sehr nahe steht[75]). Auf die weiteren Resultate dieser interessanten Arbeit brauche ich hier nicht näher einzugehen, da sie erst nach der Publication von Kekulé's Abhandlung erhalten wurden und theilweise in dieser vorhergesehen waren. Dagegen muss ich aus den zahlreichen Untersuchungen Beilstein's über aromatische Körper hervorheben, dass er gemeinschaftlich mit Reichenbach[76]) die Identität der Salylsäure mit Benzoësäure nachwies und ferner zeigte, dass sich die bisher dargestellten Chlorbenzoësäuren auf drei reduciren lassen[77]).

Dies möge zum Verständniss von Kekulé's Ideen genügen. Dieser nimmt an, dass sich die meisten der bisher aromatisch genannten Substanzen vom Benzol ableiten lassen; er beschäftigt sich daher zuerst mit der Constitution dieses Kohlenwasserstoffs. Seine Hypothese ist hauptsächlich durch die Ansicht bedingt, dass der Kohlenstoff auch hier vieratomig ist, und dass

[72]) Annalen der Chemie und Pharm. CXXXI, 303. — [73]) Ibid. CXXXVI, 303, etc. — [74]) Annales de Chimie et de Phys. (3) XLIV, 275. — [75]) Neuere Versuche von Fittig, Ahrens und Mattheides (Annalen der Chemie u. Pharm. CXLVII, 15) haben kleine Unterschiede zwischen beiden Körpern nachgewiesen. — [76]) Annalen der Chemie u. Pharm. CXXXII, 309. — [77]) Beilstein und Schlun, Annalen der Chemie und Pharm. CXXXIII, 239.

die sechs Wasserstoffatome gleichwerthig sind, also zu den Kohlenstoffatomen identische Beziehungen zeigen müssen. Kekulé erreicht dieses, indem er das Benzol als eine geschlossene Kohlenstoffkette auffasst, deren einzelne Glieder abwechselnd eine Valenz oder zwei austauschen. Von den vorhandenen 24 Verwandtschaftseinheiten bleiben hierdurch 6 übrig, welche durch die Wasserstoffatome gebunden werden; die Zahl der zur gegenseitigen Bindung der Kohlenstoffatome nöthigen Atomicitäten ist

$$\frac{6}{2} \cdot 4 + \frac{6}{2} \cdot 2 = 18.$$

Dieser Anordnung zufolge stellt das Benzol einen symmetrischen Kern oder Ring dar, und hieraus folgt, dass durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms durch ein bestimmtes Element oder Radical stets derselbe Körper entstehen muss. Die Theorie war daher erst möglich, nachdem nachgewiesen war, dass Methylbenzol mit Toluol und Salylsäure mit Benzoësäure identisch ist[78]). Kekulé's Hypothese sieht dagegen bei Substitutionen von zwei oder mehr Wasserstoffatomen zahlreiche Isomeriefälle voraus, deren Zahl sie fixiren kann. Die Verschiedenheiten rühren daher, dass die eingetretenen Atome oder Atomgruppen sich mehr oder weniger beeinflussen, je nachdem sie in nähere oder entferntere Beziehung zu einander treten. So existiren nach Kekulé stets drei Isomere, wenn zwei Atome oder Radicale in das Benzol eintreten, was mit der Erfahrung übereinzustimmen scheint. Man kennt z. B. drei Oxyphenole, drei Oxybenzoësäuren, drei Chlor-, Nitro- und Amidobenzoësäuren etc. Es folgt weiter aus der Constitution des Benzols, dass es nicht gleichgültig sein kann, ob man ein Wasserstoffatom durch Aethyl vertritt, oder ob man zwei Methylgruppen einführt, ferner dass durch Einwirkung von Chlor auf Toluol

78) Jungfleisch hat kürzlich (Bulletin de la Soc. chimique IX, 351) zwei Pentachlorbenzole beschrieben. Sollten diese Körper mit dem Molekulargewicht C_6HCl_5 existiren, so könnte die Gleichwerthigkeit der Benzolwasserstoffe nicht länger aufrecht erhalten werden.

zwei verschiedene Classen von Substitutionsproducten entstehen müssen, dadurch charakterisirt, dass in der einen das Halogen einen Wasserstoff des Benzols, in der anderen einen Wasserstoff des Methyls vertritt. Derartige Unterschiede sind wirklich beobachtet worden [79]), und sie haben wesentlich dazu beigetragen, diesen Theorien allgemeine Anerkennung zu verschaffen. Die erste Gruppe von Chlorverbindungen, welche in ihrem Verhalten den substituirten Benzolen entspricht, erlaubt keinen Austausch des Halogens gegen Brom, Jod, Cyan oder Hydroxyl (OH), die andere verhält sich dagegen wie die Chlorüre von Alkoholradicalen der fetten Reihe und erzeugt ebenso leicht wie diese, Alkohole, Aether etc. Die beiden Formeln

$C_6H_4Cl . CH_3$	$C_6H_5 . CH_2Cl$
Chlortoluol,	Benzylchlorid

deuten diese Unterschiede an, welche nach Kekulé daher rühren, dass das Chloratom dort in sehr inniger Beziehung mit dem Kohlenstoff, so zu sagen von demselben umgeben, hier aber ähnlich wie das Halogen in den Alkoholchlorüren gebunden ist. Ganz ebenso findet jetzt auch das wesentlich verschiedene Verhalten der Phenole und der aromatischen Alkohole seine Erklärung. Während die Hydroxylgruppe bei den ersteren einen Wasserstoff des Benzols vertritt, gehört sie im Benzylalkohol der Methylgruppe an:

$C_6H_4(OH) . CH_3$	$C_6H_5 . CH_2 . (OH)$
Kressol,	Benzyalkohol.

Nur für den letzteren Körper gilt das Gesetz der Oxydation von Alkoholen, während der Aether des ersteren dabei in einen Oxybenzoësäureäther $C_6H_4(OCH_3) . CO_2H$ übergeht [80]). Diese Reactionen führen mich zu den sehr wichtigen Ansichten Kekulé's über die Umwandlung aromatischer Kohlenwasserstoffe in Säuren bei Zuführung von Sauerstoff. „Es werden dabei die an den Kern C_6 als Seitenketten angelagerten Alkohol-

[79]) Vergl. Kekulé, Annalen der Chemie und Pharm. CXXXVII, 192, Beilstein u. Geitner, ibid. CXXXIX, 331. — [80]) Zeitschrift für Chemie 1868, 326.

radicale bei hinlänglich energischer Oxydation in die Gruppe CO_2H umgewandelt. Die Oxydationsproducte enthalten also stets ebenso viele Seitenketten wie die Körper, aus welchen sie erzeugt werden. Bei gemässigteren Oxydationen gelingt es, bei denjenigen Abkömmlingen des Benzols, welche zwei oder mehr Alkoholradicale enthalten, die Oxydation bei der Bildung von Zwischengliedern einzuhalten; es wird nämlich zunächst nur ein Alkoholradical oxydirt, während das andere unverändert bleibt. So liefert das Dimethylbenzol zuerst Toluylsäure und dann Terephtalsäure.“

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}\qquad C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}\qquad C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$$

Xylol, Toluylsäure, Terephtalsäure.

Die Hypothese über aromatische Körper gab ferner einen Grund, warum nur bei diesen die Darstellung von Nitrosubstitutionsproducten, von Azo- und Diazoverbindungen möglich ist; es waren offenbar nur bei einer dichten Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome so energische Reactionen wie die der Nitrirung ohne gleichzeitige Zerstörung ausführbar. Hervorgehoben zu werden verdient, dass Kekulé bei der weiteren Ausarbeitung seiner Ansichten die Constitution der Azo- und namentlich auch der von Griess entdeckten[81] und durch ihre zahlreichen Abkömmlinge interessanten Diazoverbindungen aufklärte[82].

Vielleicht waren Sie selbst Zeuge von dem Eindruck, den Kekulé's Abhandlung auf die Chemiker machte, und ich brauche Ihnen nicht zu sagen, wie sehr seit jener Zeit die aromatischen Substanzen an Interesse gewonnen haben, mit welcher Leidenschaft man sich dem Studium derselben zugewendet hat. Die zahllosen Isomerieerscheinungen, welche früher dieses Gebiet unzugänglich zu machen schienen, da es nur Wenigen möglich war, die Thatsachen zu überschauen, erhöhten

81) Annalen der Chemie und Pharm. CVI, 123; ibid. CIX, 286; CXIII, 334; CXVII, 1; Suppl. I, 100; CXXI, 257 etc.; vergl. Phil. Trans. 1864, III, p. 667. — 82) Lehrbuch der organischen Chemie II, 703.

jetzt, nachdem man für sie eine einfache Erklärung hatte, den Reiz der Untersuchungen. Hier kann ich diesen keine nähere Würdigung zu Theil werden lassen, da ich durch die Darlegung derselben die mir gestellte Aufgabe überschreiten würde.

Dagegen bleibt mir übrig, Ihnen zu zeigen, was die grössere Zahl der Chemiker dazu führte, auch die wasserstoffärmeren Körper der fetten Reihe so weit als möglich durch eine dichtere Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome zu erklären, darin also keine ungesättigten Affinitäten oder Lücken anzunehmen. Erlenmeyer war wohl der Erste[83]), der auf Kekulé's ursprüngliche Annahme zurückging; derselbe hat dann später, kurz nach dem Bekanntwerden der Theorie aromatischer Verbindungen, von Neuem versucht[84]), alle wasserstoffärmeren Körper durch die gleiche Hypothese zu erklären[85]). Erlenmeyer's Annahme zufolge stehen die beiden Kohlenstoffatome im Acetylen durch drei Valenzen mit einander in Verbindung; es lässt sich dasselbe daher als ein Ring darstellen, der an der einen Stelle durch zwei, an der anderen durch eine Verwandtschaftseinheit zusammengehalten ist; er kann in seiner Constitution dem Benzol an die Seite gestellt werden, welches letztere dann als Triacetylen aufgefasst werden muss. Es ist leicht verständlich, wie aus dem Acetylen die übrigen wasserstoffarmen Verbindungen abgeleitet werden können, weshalb ich hier näher darauf einzugehen nicht für nöthig halte.

Eine wesentliche Stütze fand diese Ansicht durch die schöne Synthese des Benzols aus Acetylen, welche wir Berthelot verdanken[86]), dessen Arbeiten über aromatische Kohlenwasserstoffe ein sehr helles Licht auf deren Bildungsweise bei der trocknen Destillation warfen. Ferner sprechen zu Gunsten der Erlenmeyer'schen Anschauung die Bildung von Hexylen und Hexylwasserstoff aus Benzol, welche Carius[87]) und Berthelot[88]) beobachtet haben, schliesslich die Erkennt-

[83]) Zeitschrift für Chemie und Pharm. 1862. — [84]) Annalen der Chemie und Pharm. CXXXVII, 327. — [85]) Vergl. auch Kekulé, Bulletin soc. chim. 1865, p. 100. — [86]) Ibid. VI, 268, VII, 304. — [87]) Annalen der Chemie und Pharm. CXXXVI, 323. — [88]) Bulletin Soc. chim. IX, 8.

niss, dass die aromatischen Körper eine fast ebenso grosse Additionsfähigkeit zeigen, wie die wasserstoffärmeren Körper der Fettsäurereihe, welche wir besonders Carius[89]), Berthelot[90]), Baeyer[91]) und Gräbe[92]) verdanken.

Gegen eine solche Betrachtungsweise lässt sich ihre Unzulänglichkeit anführen; damit will ich ausdrücken, dass sie zur Erklärung aller ungesättigten Körper nicht ausreicht. So ist es z. B. unmöglich, im Kohlenoxyd eine dichtere Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome anzunehmen; in dieser Verbindung muss noch immer zweiatomiger oder ungesättigter Kohlenstoff vorausgesetzt werden. Dasselbe gilt vom Chloraceten, von der Maleïnsäure etc., wenn letztere nicht eine polymere Modification der Fumarsäure ist. Hierher gehört auch die erst kürzlich von Hofmann[93]) und Gautier[94]) ungefähr gleichzeitig aufgefundene Gruppe der sogenannten isomeren Cyanverbindungen oder Carbylamine, wie sie Gautier nennt. Diese äusserst interessanten Körper, welche namentlich durch Hofmann's rastlose Bemühungen der Ausgangspunkt einer ganzen Schaar von Derivaten geworden sind[95]), entstehen entweder durch Behandlung der sauerstofffreien Amine mit Chloroform oder der Alkoholjodüre mit Cyansilber; sie sind den Nitrilen der fetten und aromatischen Säuren isomer und ihre Constitution kann ihrem ganzen Verhalten nach kaum anders als durch die Formel

$$N \begin{cases} R \\ C \end{cases}$$

ausgedrückt werden, welche von Gautier[96]) vorgeschlagen wurde, und worin *R* ein einatomiges Radical bedeutet. Wird der Stickstoff dreiwerthig angenommen, wie dieses bisher immer vorausgesetzt wurde (die Hypothese des pentavalenten Stick-

89) Annalen der Chemie und Pharm. CXL, 322; CXLIII, 315. — 90) Bulletin Soc. chim. IX, 91, 178, 265. — 91) Annalen der Chemie und Pharm. CXLI, 272; Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft I, 127. — 92) Annalen der Chemie und Pharm. CXLII, 130. — 93) Ibid. CXLIV, 114, CXLVI, 107. — 94) Comptes rendus LXV, 468; Ann. der Chemie und Pharm. CXLVI, 119. — 95) Berichte der chem. Gesellschaft I, 25 u. 169. — 96) Comptes rendus LXV, 901.

stoffs werde ich in der nächsten Vorlesung besprechen), so erscheint der Kohlenstoff zweiatomig oder ungesättigt.

Lassen Sie mich hiermit diese Vorlesung schliessen; wir sind mit unseren Betrachtungen bis auf die jüngste Zeit vorgedrungen und haben die Entwicklung der organischen Chemie bis zu ihren letzten Phasen verfolgt. Es bleibt uns noch übrig, die dem heutigen System zu Grunde liegenden Anschauungen näher zu beleuchten und zu zeigen, dass dasselbe zur Erklärung der anorganischen Verbindungen benutzt werden kann.

Vierzehnte Vorlesung.

Avogadro's Hypothese die Basis der Molekularbetrachtungen. — Anomale Dampfdichten. — Dissociationserscheinungen. — Discussionen über constante und wechselnde Valenz. — Bedeutung der rationellen Formeln.— Molekulare Verbindungen. — Neueste Atomgewichte. — Versuche, die anorganischen Verbindungen nach modernen Anschauungen zu erklären. — Spectralanalyse. — Schluss.

Nachdem wir die organische Chemie bis zu ihren jüngsten Entdeckungen verfolgt und so von den bedeutenden Fortschritten, welche sie unter dem Einfluss der modernen Theorien machte, Kenntniss genommen, ist es Zeit, uns zu überzeugen, dass diese Theorien auch der Mineralchemie zur Grundlage dienen können, und dass sie hier wie dort in ihrer Anwendung auf Bekanntes verständlich und klar, in ihren Folgerungen auf Neues fruchtbar sind.

Ehe wir zu diesem letzten Theil unserer Aufgabe übergehen, wollen wir diese Theorien selbst einer näheren Betrachtung und Prüfung unterwerfen. Wir haben bei der Darstellung ihres Entstehens nicht immer auf die tiefere und strengere Bedeutung der Grundbegriffe eingehen können; absichtlich habe ich dies bis auf die heutige Vorlesung verschoben, in welcher ich Ihnen unser theoretisches Gebäude in seinen Umrissen wenigstens schildern wollte. Es würde die Grenzen dieses Vortrags überschreiten, wenn ich mich dabei auf Einzelheiten einlassen wollte; diese bilden den Inhalt der theoretischen

Chemie, und ich verweise Sie auf eine Reihe vortrefflicher Darstellungen dieses Gegenstandes [1]).

Unsere Ansichten beruhen wesentlich auf der präcisen Feststellung und Scheidung der Begriffe Atom, Molekül und Aequivalent; ich habe mich daher auch in früheren Vorlesungen stets bemüht, das hervorzuheben, was darauf Bezug hat. So werden Sie sich erinnern, dass ich Ihnen kürzlich [2]) Laurent's Definitionen der drei Worte gab; für mich liegt gerade darin ein sehr wichtiges Moment der Entwicklungsgeschichte, und ich würde weit eher von jenem Augenblick an, als seit der Entstehung der Typentheorie, den Beginn einer neuen Aera für unsere Wissenschaft rechnen, wenn eine solche überhaupt vorhanden ist. Uebrigens hat nach den neuesten Untersuchungen, durch die Möglichkeit der Bestimmung der Molekulargrösse auf chemischem Wege, die genaue Präcisirung der Begriffe bedeutend zugenommen, jetzt erst kann man auch bei complicirteren Verbindungen die Gründe klar und bestimmt angeben, welche zu der Wahl der Formel geführt haben, während sich Laurent und Gerhardt sehr oft durch einen feinen Tact ohne sicheren Anhalt leiten liessen.

Wir definiren heute Atom als die kleinste, chemisch untheilbare Menge von Materie, die wir in Verbindung mit anderen Stofftheilchen annehmen.

Molekül nennen wir die geringste Quantität (eines Elementes oder einer Verbindung), welche im freien Zustand existiren kann, die also als kleinste bei chemischen Metamorphosen in Wirkung tritt [3]). Dasselbe ist gleichzeitig so gewählt, dass es in Dampfform denselben Raum einnimmt, wie das Molekül (2 Atome) Wasserstoff.

Unsere jetzige Bestimmung der Molekulargrösse beruht wesentlich auf dieser Verschmelzung von chemischem und phy-

[1]) Kekulé, Lehrbuch der Chemie, Einleitung 1859; Kopp, physikalische und theoretische Chemie 1863, Wurtz, Leçons de philosophie chimique 1864, Lothar Meyer, die modernen Theorien 1864. — [2]) Vergl. S. 204. — [3]) Kekulé, Lehrbuch der Chemie I, 97.

sikalischem Molekül; es war eine der hauptsächlichsten Bemühungen der letzten Jahre nachzuweisen, dass solches in allen Fällen möglich ist. Leider können wir noch nicht behaupten, dass die Discussionen, welche dieser Gegenstand angeregt hat, abgeschlossen sind, noch immer hören wir selbst von wissenschaftlich sehr hoch stehenden Männern Ansichten aussprechen, welche den von uns aufgestellten Definitionen entgegengesetzt sind, noch immer können wir nicht mit Gewissheit sagen, dass keine Ausnahme, keine Substanz existirt, für welche chemisches und physikalisches Molekül verschieden sind, doch ist in den meisten Fällen eine Identität nachgewiesen und sehr allgemein adoptirt.

Ich will es übrigens nicht bei so unbestimmten Bemerkungen belassen, ich will Sie in die Arena selbst einführen, Ihnen einen Einblick gestatten in diese wichtigen Erörterungen, zu denen die sogenannten anomalen Dampfdichten geführt haben. Schon mehrfach hatte ich Gelegenheit, Ihnen von Substanzen zu sprechen, deren specifisches Gewicht in Gasform nicht harmonirt mit dem Molekulargewicht, welches die chemischen Beziehungen zu verlangen scheinen. Die ersten Thatsachen dieser Art beobachtete bekanntlich Dumas beim Schwefel, Phosphor, Quecksilber etc.[4]). Ein sehr wesentlicher Schritt vorwärts ward 1858 durch Deville und Troost gethan, welche die Dampfdichte des Schwefels gegen 1000° zu Gunsten der Molekulargrösse $S_2 = 64$ sprechend fanden[5]), während die früheren Bestimmungen bei niedrigen Temperaturen das Molekulargewicht $S_6 = 192$ ergeben hatten. Für Phosphor und Quecksilber wurden dagegen die früheren Zahlen aufrecht erhalten. Dies hinderte Cannizzaro nicht, in seiner berühmten Schrift: „Sunto di un corso di filosofia chimica“ die Dampfdichtebestimmung der Elemente als für ihre Molekulargrösse massgebend anzunehmen, hier also die chemischen Beziehungen zurücktreten zu lassen und z.B. vorauszusetzen, dass in 2 Volumen Phosphor- und Arsenwasserstoff nur $^1/_4$ Molekül Phosphor oder

[4]) Vergl. S. 110. — [5]) Comptes rendus XLIX, 239; Ann. der Chemie und Pharm. CXIII, 42.

Arsen enthalten sei, während in 2 Volumen Ammoniak 1/2 Molekül Stickstoff, und in 2 Volumen Quecksilberchlorid 1 Molekül dieses Metalls vorkommt. Nach Cannizzaro ist demnach selbst bei chemisch analogen Substanzen die atomistische Theilbarkeit des Moleküls verschieden. Dies erschien Anfangs gewagt, da sich aber kein entscheidender Grund gegen diese Hypothese aufbringen, da sich das Molekül der Elemente durch chemische Reactionen nicht definitiv feststellen lässt, so wurden schliesslich die von Avogadro gegebenen Werthe adoptirt.

Weit mehr Kampf kostete die Feststellung der Molekulargrösse von Verbindungen, bei denen die aus der Dampfdichte berechnete Zahl nicht mit der aus chemischen Beziehungen abgeleiteten harmonirte. Schon Bineau war bei seinen Bestimmungen des specifischen Gewichtes von Dämpfen zu so merkwürdigen Condensationsverhältnissen gekommen, dass er zu der Annahme geführt wurde, es sei eine Zersetzung die Ursache dieser auffallenden Volumverhältnisse [6]. So fand er die Dichte des carbaminsauren Ammoniaks (oder, wie er sagt, wasserfreien kohlensauren Ammoniaks) 6 Volumen entsprechend, und setzte deshalb voraus, dass es sich bei der Temperatur des Versuchs in 4 Volume Ammoniak und 2 Volume Kohlensäure zerlegt habe. Eine ähnliche Annahme machte Mitscherlich für das Fünffach-Chlorantimon [7], und Gladstone für das Phosphorsuperbromid [8]. In beiden Fällen sollte neben Halogenen das Trichlorür oder Bromür des betreffenden Elementes entstanden sein. Auch Cahours, als er 1847 die Dampfdichte des Fünffach-Chlorphosphors bestimmte, suchte sich das geringe specifische Gewicht durch eine Zerlegung zu erklären [9].

Derartige Ansichten wurden übrigens damals wenig beachtet; sie erschienen als unbegründete Hypothesen, weil sie mit den noch herrschenden Ideen über Bildung und Zersetzung von Verbindungen im Widerspruch standen. So lange Berze-

6) Annales de Chim. et de Phys (2) LXVIII, 434, LXX, 272. — 7) Pogg. Annalen der Phys. XXIX, 227. — 8) Phil. Mag. (3) XXXV, 345. — 9) Annales de Chimie et de Phys. (3) XX, 369.

lius' elektrochemische Theorie Gültigkeit hatte, waren zur Erklärung der Vereinigung oder Zerlegung von Körpern stets elektrische Kräfte nöthig, und in Fällen, in denen man damit nicht mehr ausreichte, z. B. bei der Aetherbildung, nahm man seine Zuflucht zu Kräften ganz besonderer Art (katalytische Kraft etc.). Später, nach dem Sturz der elektrochemischen Theorie, sprach man, wie vorher, von Affinität, dachte sich aber etwas anderes darunter. Dieselbe war jetzt nicht mehr ausschliesslich durch den elektrischen Zustand bedingt, sondern man fasste sie als Function der mannigfaltigsten Bedingungen auf, hauptsächlich war sie abhängig von den chemischen Eigenschaften der Substanz. Die Natur dieser Function blieb unbekannt, und die beobachteten Erscheinungen konnten der völlig unbestimmten Affinität zugeschrieben werden, ohne dass sich je ein auffallender Widerspruch bemerkbar gemacht hätte. Alle Zersetzungen suchte man womöglich durch die Affinität eines hinzugekommenen Körpers zu erklären, während man eine Zerlegung durch Wärmezufuhr nur in seltneren Fällen zugab, und selbst da konnte man keinen sehr klaren Begriff damit verbinden, solange die Natur der Wärme unbekannt war.

Mit der Erkenntniss von der Constanz der lebendigen Kräfte, welches Gesetz bekanntlich von Mayer zuerst ausgesprochen wurde [10]), brach für unsere Wissenschaft ein neuer Tag an; wenn auch diesem Satze keine sichtbare Revolution folgte, wie der Aufstellung des Princips von der Erhaltung der Materie, so wurde doch die ganze Denkweise geändert, und bewusst oder unbewusst bilden heute beide Gesetze die Grundlage der Anschauungen jedes Naturforschers. Von sehr grosser Bedeutung ist denn auch die mechanische Wärmetheorie, wie sie hauptsächlich von Clausius, Joule, Rankine, Thomson und Anderen entwickelt wurde. Anwendungen derselben auf chemische Reactionen sind freilich nur wenige bekannt [11]),

10) Ann. der Chemie und Pharm. XLII, 233. — 11) Siehe z. B. Schröder van der Kolk, Pogg. Annal. der Phys. CXXII, 439, 659.

doch ist das Gefühl ziemlich allgemein verbreitet, dass in nicht zu langer Zeit die Chemie auf die Gesetze der mechanischen Wärmetheorie basirt sein wird.

Was uns hier mehr als derartige Symptome auf eine vielleicht nicht ferne Zukunft interessirt, sind die bereits erzielten Ergebnisse in dieser Richtung; namentlich also die heutigen Ansichten über Zersetzung von Verbindungen, wie sie aus Sainte Claire Deville's Arbeiten hervorgingen und wie sie hauptsächlich von ihm daraus abgeleitet wurden.

Grove machte im Jahre 1847 die Beobachtung[12]), dass Wasser bei der Berührung mit lebhaft glühendem Platin in seine Elemente zerlegt wird; der Autor schrieb die Zersetzung der Wirkung der Hitze zu und suchte seine Ansicht durch die Bedingungen, unter welchen er seinen Versuch ausführte, zu rechtfertigen; trotzdem scheint man nicht allgemein der Grove'schen Erklärungsweise gehuldigt zu haben. Die Beobachtung war um so auffallender, als man die Verbindungstemperatur von Wasserstoff und Sauerstoff über den Schmelzpunkt des Platins legte, und gerade dies musste in der Ansicht bestärken, dass man es hier mit einer Affinitäts- (Contacts-) wirkung zu thun habe. Eine ähnliche Erklärungsweise versuchte man auch auf das Experiment Regnault's anzuwenden, welcher Wasser durch schmelzendes Silber zerlegt hatte[13]); es sollte hier Silberoxyd und Wasserstoff entstanden sein.

Erst durch H. Deville ward die Grove'sche Anschauungsweise definitiv bewiesen, und zwar durch eine Reihe geistvoll erdachter Versuche.

Nachdem er darauf aufmerksam gemacht hatte, dass bei Regnault's Versuch die Affinität des Silbers zum Sauerstoff nicht ins Spiel kommen könne, da Silberoxyd bei weit niedrigeren Temperaturen in seine Bestandtheile zerfalle, das Gleiche also jedenfalls bei Gegenwart von Wasserstoff stattfinden müsse, zeigte er, dass auch durch stark erhitztes (1200 bis 1300°) Blei-

[12]) Annal. der Chemie u. Pharm. LXIII, 1. — [13]) Annales de Chim. et de Phys. (2) LVII, 367.

oxyd eine Zerlegung des Wassers beobachtet werde; diese gelingt ihm, mit Hülfe eines sinnreich erdachten Apparats, sogar ohne Einwirkung eines fremden Körpers, wodurch er seine Ansicht auf eclatante Weise bestätigt[14]. Zur Ausführung des Versuchs benutzt er das grosse Diffusionsvermögen des Wasserstoffs, um diesen von dem gleichzeitig entstehenden Sauerstoff zu trennen, und auf diese Art eine Wiedervereinigung beider an den kälteren Stellen zu verhüten. Der Zufluss des Wassers geschieht deshalb in einer porösen Röhre, die in einer Porzellanröhre steckt. Letztere wird in einem Windofen auf die gewünschte Temperatur erhitzt, indem gleichzeitig ein Strom Kohlensäure hindurch geleitet wird. Auf diese Weise gelingt es, das Wasser zu zerlegen; der Wasserstoff diffundirt neben etwas Sauerstoff in die Kohlensäure, und kann dann leicht nachgewiesen werden. — In ähnlicher Weise hat Deville auch die Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff zersetzt[15].

Sehr interessant ist die Methode, durch welche er die Umsetzung des Kohlenoxyds in Kohlenstoff und Kohlensäure ausführt[16]. Der Apparat soll die Bedingungen erfüllen, welche statthaben, wenn elektrische Funken durch ein Gas schlagen, d. h. dieses soll an einer Stelle stark erhitzt werden, während gleichzeitig die anderen Theile die gewöhnliche Temperatur beibehalten. Deville erreicht dies dadurch, dass er in eine Porzellanröhre, welche stark erhitzt wird, und durch welche Kohlenoxyd strömt, ein versilbertes Rohr bringt, in dem ein continuirlicher Wasserstrom fliesst. Wurde das Porzellanrohr auf eine Temperatur von etwa 1000° erhitzt, so liess sich die Bildung von Kohlensäure und Kohle nachweisen; letztere setzte sich an den kältesten Stellen, d. h. an dem silbernen Rohr ab.

Durch diesen Apparat, den Deville „tube chaud et froid" nennt, zeigt er auch die Zerlegung der schwefligen Säure in

14) Comptes rendus LVI, 195, 322; vergl. auch Deville, leçons sur la dissociation 1864. — 15) Comptes rendus LVI, 729. — 16) Ibid. LVI, 873.

Schwefelsäure und Schwefel, und kann sogar bei 1300° eine Trennung der Salzsäure in ihre Bestandtheile nachweisen etc.

Auf diese Versuche gestützt, vergleicht Deville die Bildung von Verbindungen mit der Condensation von Dämpfen; beide finden nach ihm bei bestimmten Temperaturen statt, beide gehen allmählich vor sich; bei der Condensation von Dämpfen werden gewisse Wärmemengen frei; dasselbe geschieht in noch höherem Grade bei der Vereinigung zweier Körper. Aber weiter kann man ebenso, wie das Verdampfen schon unter dem Condensationspunkt beginnt, auch eine Zersetzung der Substanzen unter der eigentlichen Verbindungstemperatur beobachten; wie jedem Grade unserer Thermometerscalen eine bestimmte Dampfspannung entspricht, so lassen sich auch die Tensionen der Zersetzung wenigstens in gewissen Fällen angeben. Deville unterscheidet zwischen Zerlegung durch Wärme und solcher durch chemische Mittel. Erstere nennt er Dissociation[17]; sie ist dadurch charakterisirt, dass sich ihre verschiedenen Phasen beobachten lassen; dass sie bei einer bestimmten Temperatur beginnt, bei einer anderen vollendet ist, und dass zwischen diesen Grenzen die Tensionen von 0 bis 760 Millim. Quecksilberdruck zunehmen, so dass jedem Temperaturgrad eine bestimmte Spannung entspricht, hervorgebracht durch die Zersetzungsproducte, welche gasförmig vorausgesetzt werden. Diese Tension hängt übrigens nicht nur von der Temperatur, sondern auch von dem äusseren Druck ab. Die experimentelle Bestätigung fanden diese Ansichten neben Deville's Versuchen, namentlich durch die von Wurtz über das Amylenbromhydrat[18] und die von Debray über die Zersetzung des kohlensauren Kalks[19].

Hierdurch wurden die Chemiker zu weit bestimmteren Ansichten über Zersetzungserscheinungen geführt. Wir sehen denn auch gleich nach dem Erscheinen der ersten Arbeiten

17) Annal. der Chemie und Pharm. CV, 383. — 18) Compt. rendus LX, 278; LXII, 1182. — 19) Bulletin de la Soc. chim. VII, 194.

Deville's sehr bedeutende Forscher, Cannizzaro[20]), Kopp[21]) und Kekulé[22]) die Idee aussprechen, die sogenannten anomalen Dampfdichten seien durch ein Zerfallen der betreffenden Körper in zwei (oder mehr) Bestandtheile zu erklären, welche sich beim Abkühlen wieder vereinigten, so dass man kein Mittel sah, die aufgestellte Hypothese zu controlliren.

Erst Pebal versuchte einige Jahre später diese Zerlegung wenigstens für einen bestimmten und viel besprochenen Fall, für den Salmiak, zu beweisen[23]). Er stützte sich dabei auf den von Bunsen ausgesprochenen Satz[24]), dass man nur durch physikalische Mittel (durch Diffusion oder Absorption) ein Gasgemenge von einer Verbindung unterscheiden könne. Pebal liess erhitzten Salmiakdampf durch einen Asbestpfropf diffundiren und zeigte durch die Färbung von Lackmus, dass das Gas in dem einen Theil des Apparats alkalisch, im anderen sauer reagirt, woraus er auf eine Zerlegung des Salmiaks bei der herrschenden Temperatur schloss.

In ziemlich ähnlicher Weise, indem sie die Substanzen aus Kolben mit ausgezogenem Halse in Luft diffundiren lassen, suchen Wanklyn und Robinson das Zerfallen von Schwefelsäure in Anhydrid und Wasser, und von Phosphorsuperchlorid in Chlorür und freies Chlor nachzuweisen[25]).

Die Consequenzen, welche diese Chemiker aus ihren Versuchen gezogen hatten, griff Deville an[26]). Nach ihm bedarf es keiner vollständigen Zersetzung, um bei der angewandten Temperatur eine Trennung der Bestandtheile durch Diffusion zu erreichen; es genügt hierzu schon eine Dissociation von der geringsten Tension. Indem die Zersetzungsproducte fortgeführt werden, werden neue gebildet und bei genügend langer Dauer des Versuchs kann daher eine vollständige Trennung der Bestandtheile erzielt werden, ohne dass deshalb der vorhandenen Tem-

[20]) Nuovo Cimento VI, 428, VII, 375, VIII, 71. Vergl. auch Bulletin de la Société chimique I, 201. 1858. —[21]) Annalen der Chemie und Pharm. CV 390. — [22]) Annalen der Chem. und Pharm. CVI, 142. — [23]) Ibid. CXXIII, 199. — [24]) Bunsen, gasometrische Methoden 1857. — [25]) Comptes rendus LVI, 547. — [26]) Ibid. LVI, 729.

peratur eine zu berücksichtigende Zersetzung entspräche. Deville weist nach, dass die Dampfdichte des Wassers bei 1000°, bei welchem Wärmegrad er durch Diffusion eine partielle Zerlegung erkennt, noch die normale sei [27]). Er glaubt annehmen zu müssen, dass der Salmiak in Dampfform 4 Volume einnimmt, und sucht dies durch einen sehr interessanten Versuch zu beweisen. Er lässt Ammoniak und Salzsäure in einem Gefäss zusammentreten, welches bis auf 350° erhitzt ist; an der Stelle, wo die beiden Gase in Berührung kommen, hängt ein Thermometer, und Deville beobachtet an demselben eine bedeutende Temperaturerhöhung [28]). Später, nachdem Robinson und Wanklyn den Einwurf erhoben, dass die Gase beim Zusammentreffen noch nicht auf 350° erhitzt gewesen [29]), wiederholt Deville den Versuch in einer Weise, welche jenen Einwurf nicht mehr gestattet, und auch hier findet er eine Temperaturerhöhung, deren Grösse er nicht angibt [30]). Ein weiteres Argument für seine Ansicht findet er in folgender Thatsache: Ammoniak auf 1100° erhitzt, zerfällt in Stickstoff und Wasserstoff, man sollte also, wenn Salmiak sich bei dieser Temperatur zersetzt, nach dem Erkalten die beiden permanenten Gase als Zeugen der Ammoniakbildung vorfinden, was nicht der Fall ist.

Diesen Schluss widerlegt Than, der nachweist, dass ein Gasgemenge weit schwieriger zerlegt wird, als reines Gas [31]), ein Resultat, welches mit Deville's allgemeinen Ansichten über Dissociation vollständig harmonirt [32]). Mit der Erniedrigung des Partialdrucks steigt die Temperatur des Dissociationsbeginns [33]), oder die Zersetzungstension nimmt ab, wenn die Temperatur dieselbe bleibt. Ferner fand Than keine Temperaturerhöhung, als er Salzsäure und Ammoniak bei 360° mischte. Freilich waren die Versuchsfehler

27) Deville, leçons sur la diss. p. 365. — 28) Comptes rendus LVI, 729. — 29) Comptes rendus LVI, 1237. — 30) Ibid. LIX, 1057. — 31) Annal. der Chem. u. Pharm. CXXXIII, 129. — 32) Deville, leçons p. 364. — 33) Vergl. Naumann, Annal. der Chemie u. Pharm. Supplementband V, 341.

bei seinem Apparat grösser als bei Deville's Methode, und er konnte auch keine so kleine Temperaturdifferenzen messen; immerhin scheint mir aber aus Than's Experiment hervorzugehen, dass nur eine unbedeutende Erwärmung stattfindet, wenn Salzsäure und Ammoniak bei 360° zusammenkommen.

Fasst man alle Versuche zusammen, welche bisher über den Salmiak ausgeführt worden sind, so kömmt man mit Lothar Meyer[34]) und Lieben[35]) zu dem Resultat, dass bei 360° nur noch geringe Mengen unzersetzten Chlorammoniums vorhanden sind, deren Bildung beim Zusammentreffen von Salzsäure und Ammoniak jene Wärme erzeugt, welche Deville beobachtet hat. Es müsste dann die Dissociationstension bei 360° schon eine so bedeutende sein, dass sie bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes nicht zu vernachlässigen wäre, und gerade die Constanz der Dampfdichte zwischen 360° und 1000° ist ein Grund zur Annahme (wenn nämlich der Salmiakdampf nur ein halb so grosses Volum einnimmt, wie seine Bestandtheile), dass die Zersetzung schon so gut wie vollendet ist.

Streng zu beweisen ist freilich noch immer nicht, dass das Chlorammonium in Dampfform nicht existirt; da man aber jedenfalls bei 350° eine theilweise Zersetzung annehmen muss, da ferner alle in Dampfform wohl charakterisirten Körper 2 Volume einnehmen, so scheint mir der eben gemachte Schluss gerechtfertigt. Zu Gunsten desselben spricht auch die von Fittig[36]) beobachtete Thatsache, dass sich Salmiak beim Erhitzen mit Wasser zerlegt.

In Bezug auf ihr Verhalten in Dampfform schliessen sich dem Salmiak mehrere Körper an. Auch bei diesen wird ziemlich allgemein vorausgesetzt, dass der Dampf die unverbundenen Bestandtheile des angewandten Products enthält. Für den Chlorphosphor ist diese Ansicht sogar bewiesen; es geht dies schon aus den Zahlen hervor, welche Cahours für

[34]) Meyer, moderne Theorien S. 106. — [35]) Bulletin de la soc. chim. VI, 90, 1865. — [36]) Annalen der Chemie u. Pharm. CXXIX, 189.

seine Dichte angibt[37]), wenn man gleichzeitig Rücksicht nimmt auf die Beobachtung Deville's, nach welcher der Dampf grün gefärbt ist[38]). Für eine Reihe anderer Substanzen liegt die Frage noch offen; wenn aber auch auf diese die Avogadro'sche Hypothese nicht anwendbar ist, so sind andererseits die Hauptargumente Deville's[39]) gegen eine Zersetzung der Dämpfe nicht mehr stichhaltig. Der Einwurf, Cyanammonium, das bei 1000° eine Condensation auf 4 Volume zeigt, könne nicht zersetzt sein, da es sonst in Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff zerfallen sein müsste, ist durch Than's Versuche beseitigt. Was das Schwefelwasserstoffschwefelammonium betrifft, welches ebenfalls 4 Volume in Dampfform einnimmt, so lässt auch hier Deville keine Zerlegung gelten, da sonst nach ihm Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff entstanden sein und die Dichte 3 Volumen entsprechen müsste. Schon Lieben bezweifelte die Beständigkeit des Schwefelammoniums[40]), und Horstmann's Versuche[41]) können diesen Zweifel nur bestärken.

Mir scheint, als ob man, selbst bei Berücksichtigung aller Thatsachen, das aus der Dampfdichte bestimmte Molekül mit dem aus chemischen Beziehungen sich ergebenden als identisch anzunehmen berechtigt sei, und ich glaube deshalb die eben gegebene Definition aufrecht erhalten zu können.

Es bleibt uns die Begriffsbestimmung von Aequivalent übrig: Wir nennen diejenige Menge einer Substanz ihr Aequivalent, welche im Stande ist, 1 Gewichtstheil Wasserstoff zu vertreten. Dasselbe kann auch aus Wasserstoffverbindungen die nur 1 Atom des betreffenden Elementes enthalten, abgeleitet werden, dann bedeutet es diejenige Menge, welche mit 1 Theil Wasserstoff verbunden ist. Dabei wirft sich die sehr wichtige Frage auf, ob die Zahlen, die wir nach dieser Definition finden,

[37]) Annales de Chimie et de Phys. (3) XX, 369. — [38]) Comptes rendus LXII, 1157, Annalen der Chem. u. Pharm. CXL, 166. — [39]) Deville, leçons p. 372. — [40]) Bulletin de la Soc. chim. 1865, 90. — [41]) Annalen der Chem. u. Pharm. Supplementband VI, 74.

unzweideutig sind, was in engem Zusammenhang mit der Frage steht, ob die Valenz der Elemente constant oder wechselnd sei, weshalb wir beide gemeinschaftlich erledigen wollen. Dazu bedürfen wir des Begriffs Valenz, welcher aus der Vergleichung von Atom und Aequivalent entsteht; es ist der Quotient beider, drückt uns also aus, durch wie viele Gewichtstheile (Atome) Wasserstoff die kleinste im Molekül einer Verbindung vorkommende Menge eines Elementes vertreten werden kann.

Ist das Atomgewicht mit Sicherheit bekannt, welche Annahme doch für die meisten einfachen Körper gerechtfertigt ist, so wird die Valenz nur durch die Aequivalentbestimmung beeinflusst und ist dieser umgekehrt proportional. Wenn wir bei der Feststellung des Aequivalentgewichtes nur die zweite der oben gegebenen Definitionen berücksichtigen, so finden wir für Chlor, Brom und Jod dasselbe mit dem Atomgewicht identisch; diese sind also monovalent; bei Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur wird das Aequivalentgewicht die Hälfte, bei Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon ein Drittel, bei Kohlenstoff ein Viertel des Atomgewichtes. Es sind demnach Sauerstoff, Schwefel etc. als bivalente, Stickstoff, Phosphor etc. als trivalente, Kohlenstoff und Silicium als tetravalente (vierwerthige) Elemente zu bezeichnen. Diese Annahmen genügen zur Erklärung der Verbindungen mit mehreren Atomen, wenn wir dabei nur voraussetzen, dass die Atome der polygenen Elemente die Eigenschaft haben, sich untereinander zu vereinigen.

Auf Schwierigkeiten stossen wir jedoch, wenn wir mit den so bestimmten Valenzgrössen diejenigen Substanzen verstehen wollen, welche die betrachteten Körper untereinander bilden, und zwar sind die Schwierigkeiten von zweierlei Art:

Erstens kennen wir Verbindungen, bei denen die Werthigkeiten des mit der grössten Valenzzahl begabten Elementes nicht alle befriedigt sind, und zweitens solche, bei denen sie nicht hinreichen, um eine vollständige Bindung der Atome zu erzielen.

Beide Fälle könnten verschmolzen werden, allein ich halte für zweckmässiger, sie gesondert zu betrachten. Die Körper

der ersten Art führen zu den ungesättigten, die der zweiten Art zu den molekularen Verbindungen. Beide weisen auf eine wechselnde Atomigkeit hin.

Beispiele der ersten Kategorie sind das Kohlenoxyd, das Stickoxyd etc. Es können darin Kohlenstoff und Stickstoff nur mit 2 Valenzen thätig angenommen werden, und es entsteht die Frage, ob wir hiernach vorauszusetzen gezwungen sind, die Atomigkeit eines Elementes sei eine wechselnde (von chemischen und physikalischen Bedingungen abhängige) Eigenschaft, oder ob wir uns begnügen können, derartige Fälle, deren es nur sehr wenige gibt, als Ausnahmen zu constatiren, welche noch keine Erklärung gefunden haben; indem wir ihre Zahlen als verschwindend gegen die der übrigen betrachten, dürften wir dann an der Constanz der Valenz festhalten.

Beispiele der zweiten Art existiren eine ganze Reihe; ich führe Chlorammonium, Phosphorsuperchlorid, Arsenchlorid, Jodchlorid, die Verbindung von Chloroform mit Schwefelwasserstoff und die von Schwefeläthyl mit Jodäthyl an. Diese Körper haben sehr viele Chemiker veranlasst, für die Atomigkeit der Elemente höhere Werthe anzunehmen, als dies oben geschehen ist[42]). Hierdurch wird die Zahl der ungesättigten Verbindungen bedeutend vermehrt, und es wird dann unmöglich, von einer constanten Atomigkeit zu sprechen. Viele Andere, als deren Führer ich Kekulé nennen kann[43]), fassen diese Substanzen als molekulare Aneinanderlagerungen auf d. h. sie werden nicht als ein, sondern als mehrere Moleküle betrachtet, wobei die Nichtexistenz derselben in Dampfform angenommen wird, welche freilich nicht in allen Fällen bewiesen ist, aber doch mit grosser Wahrscheinlichkeit vorausgesetzt werden kann.

Es muss hervorgehoben werden, dass sich die Anhänger Couper's von denen Kekulé's nicht durch die Annahme

42) So hat z. B. Couper den Stickstoff als fünfwerthig betrachtet (Annales de chim. et de phys. LIII, 469). — 43) Vergl. auch Foster Repert. de chimie pure 1861, 273.

solcher molekularer Aneinanderlagerungen unterscheiden; auch die letzteren bedürfen derselben. Die Krystallwasserverbindungen, Körper, wie das saure essigsaure Kali, das vierfach saure oxalsaure Kali, die basischen Salze und viele Doppelsalze etc. bestehen nach ihnen aus mehreren Molekülen; nur die Grenze ist eine andere. Für sie sind die molekularen Verbindungen keine chemische Individuen [44]), insofern als sie keine doppelte Zersetzung zeigen, keine chemischen Reactionen eingehen, weshalb sie auch das Chlorammonium, den Chlorphosphor etc. nicht zu dieser Classe zählen können.

Die Frage, ob constante, ob wechselnde Atomigkeit, trennt jetzt unsere Wissenschaft in zwei Lager; die Discussionen, welche dadurch entstanden, waren wesentlich speculativer Natur. Nur Wenige haben versucht, experimentelle Gründe zu ihrer Lösung beizubringen. Unter diesen führe ich Buff und Wichelhaus an. Ersterer ist Anhänger der wechselnden Valenz und glaubt durch das specifische Volum der Körper bestimmen zu können, mit welcher Valenz sie in den betreffenden Verbindungen wirksam sind [45]). Wichelhaus dagegen will beweisen, dass 2 Chloratome im Fünffach-Chlorphosphor (und 1 im Oxychlorid) eine andere Rolle spielen als die übrigen [46]).

Eine Entscheidung, nach welcher Seite hin die Wahrheit liegt, oder vielmehr, welche Richtung die künftige Entwicklung nehmen wird, lässt sich noch nicht geben. Gerade die Discussionen über diesen Gegenstand charakterisiren den heutigen Standpunkt unserer Wissenschaft in theoretischer Hinsicht.

Es sei mir übrigens erlaubt, hier noch eine Möglichkeit der Entscheidung nach einer dritten Seite hin anzudeuten. Wurtz hat 1854 darauf aufmerksam gemacht, dass die anomalen Dampfdichten verschwinden, wenn man alle Verbindungen auf 4 Volume ($H = 1 = 1$ Vol.) bezieht [47]). Bei Annahme dieses Vor-

44) Vergl. Naquet Comptes rendus LVIII, 675. — 45) Buff, Grundlehren der theoretischen Chemie; Erlangen 1866. — 46) Zeitschrift der Chemie 1867, 321; ferner Berichte der chemischen Gesellschaft 1868, 77. — 47) Annales de Chimie et de Phys. (3) XLIV, 306.

schlages müssen wir entweder physikalisches und chemisches Molekül vollständig von einander trennen oder letzterem eine andere Bedeutung beilegen. Jedenfalls würde durch diese Hypothese, die Wurtz längst aufgegeben hat, die aber kürzlich durch Gunning wieder aufgenommen wurde [48]), und die mit Ampère's Idee, dass in jedem Molekül mindestens 4 Atome enthalten sind [49]), in engem Zusammenhange steht, der Begriff des chemischen Moleküls viel unsicherer, als er heute ist. Freilich würden die ungesättigten Verbindungen verschwinden, wenn man ihre Formeln verdoppelte, und auch sonst würde jene Hypothese noch manche Aenderung herbeiführen, auf die ich jedoch nicht eingehen kann, da niemals versucht wurde, die Consequenzen darzustellen.

Aus dem Begriffe der Valenz, streng genommen aus der Annahme einer constanten Valenz, entwickelten sich die Constitutionsformeln im heutigen Sinn des Worts; ich will versuchen, Ihnen klar zu machen, was wir darunter verstehen, indem ich dabei unsere Ansichten mit den früheren vergleiche.

Zur Zeit der Radicaltheorie suchte man die Lagerung der Theilchen zu ermitteln; meistens begnügte man sich mit der Feststellung des Radicals, dem man eine reale Existenz in der Verbindung zuschrieb und die anderen Atome dualistisch gegenüberstellte. Gerhardt kannte nur Reste, welche eine rein formale Bedeutung hatten; seine Formeln waren Umsetzungsformeln und sollten keineswegs die Lagerung der Atome ausdrücken.

Kolbe, der letzte Anhänger der Radicaltheorie, nähert sich auch in dem Sinne, den er seinen Constitutionsbetrachtungen gibt, mehr den früheren Ansichten; er will zwar nicht die Lagerung der Atome, aber doch ihre gegenseitigen Beziehungen ausdrücken [50]), und für ihn sind nicht, wie für Gerhardt und seine Schule, zwei rationelle Formeln für denselben Körper möglich.

[48]) Zeitschrift der Chemie 1868, 367. — [49]) Annales de Chimie XC, 43. — [50]) Kolbe, Lehrbuch der Chemie I, 13.

Nachdem durch Kekulé's Abhandlung über den vieratomigen Kohlenstoff die Valenz der Elemente die Grundlage ward für die Bestimmung der Constitution von Verbindungen, änderte sich die Schreibart; man bediente sich der graphischen Formeln. Kekulé will diese benutzen, um die Beziehungen der sich gegenseitig bindenden Atome auszudrücken [51]). Doch dürfen wir uns nicht verhehlen, dass Kekulé diese Auffassung nicht immer consequent durchführte; solches ist hauptsächlich durch Butlerow geschehen, der Structurformeln anwendete, welche häufig nur eine Uebersetzung der Kekulé'schen Schreibweise waren. Aber gerade durch Butlerow wurde der Sinn der Formeln, wie ihn Kekulé früher ausgesprochen hatte, wesentlich betont [52]) und gezeigt, wann die Formeln identische und wann verschiedene Körper vorstellen, indem er sie zu ihrem wahren Zweck, zur Erklärung der Isomerie, richtig benutzte.

Der Begriff Valenz führte nothwendig zu einer neuen Auffassung über den Aufbau von Verbindungen. Diese werden nicht durch die Kraftresultante der einzelnen Atome entstehend gedacht, sondern der Zusammenhalt wird vorzüglich durch die Atome der polygenen Elemente bewirkt. Die Idee zu dieser Anschauung rührt von Williamson her [53]) und bedingt einen wesentlichen Unterschied zwischen uns und den Anhängern der Berzelius'schen elektro-chemischen Theorie. Diese nahmen in jedem Atom 2 Pole (Angriffspunkte) an, und da sich die Theilchen nur mit je einem Pol aneinander legen konnten, so war eine vollständige Neutralisirung niemals zu erreichen: auch die Verbindungen hatten noch ihre Pole. Wir unterscheiden die Atome nach der Zahl ihrer Angriffspunkte, und da sich mehrere Valenzen eines

[51]) Lehrbuch der Chemie I, 174. — [52]) Butlerow, Zeitschrift für Chemie 1861, 549; 1863, 500, vergl. auch Erlenmeyer ibid. VII, 1. — [53]) Williamson, Journal of the Chem. Soc. IV, 350. 1851.

Elementes mit mehreren eines anderen verbinden können, so sind die meisten Verbindungen gesättigt.

Für unsere Ansicht über den Zusammenhang der Atome im Molekül ist die Frage, ob constante oder wechselnde Atomigkeit, von entscheidender Bedeutung. Nur wenn die Valenz eine unveränderliche Eigenschaft der kleinsten Theilchen ist, gewinnen unsere Formeln die Berechtigung, die man ihnen zuschreibt. Ist dagegen die Werthigkeit eine variable Grösse, ist sie eine unbekannte Function unbekannter Bedingungen, so liegt in unserer Schreibweise und noch mehr in dem Sinne, den wir derselben beilegen, eine kaum zu rechtfertigende Willkühr. Gerade von der Entscheidung, ob constante, ob veränderliche Valenz, hängt für unser heutiges System Vieles, ja fast Alles ab.

Durch den Begriff der Valenz erklären wir uns das Zustandekommen einer Classe von Verbindungen; er reicht nicht aus zum Verständniss der molekularen Aneinanderlagerungen. Die hierhergehörigen Körper denken wir uns zusammengehalten durch Kräfte, welche die Moleküle als solche aufeinander ausüben. Dies sind also wirklich binäre Gruppen; freilich können auch mehr als 2 Moleküle zusammentreten, wie dies z. B. bei den krystallisirten Körpern der Fall sein wird.

Man kann die Entstehung dieser Gruppe mit der von sogenannten atomistischen Verbindungen in Zusammenhang bringen, wenn man mit Kekulé annimmt[54]), dass bei chemischen Reactionen zuerst die heterogenen Moleküle sich nähern und aneinander lagern. Dann tauschen Atome oder Atomgruppen ihre Plätze aus, und die Moleküle trennen sich wieder. Bleibt das Zwischenstadium erhalten, so liegt eine molekulare Verbindung vor. Der Begriff derselben macht ihre Existenz in Dampfform unmöglich. Für diejenigen Chemiker, welche eine constante Atomigkeit durchzuführen suchen und den Salmiak als aus 2 Molekülen bestehend annehmen, war deshalb die eben discutirte Frage, ob derselbe unzersetzt in Dampfform übergehe, von grosser Wichtigkeit. Die ange-

[54]) Ann. der Chemie und Pharm. CVI, 141.

führten Thatsachen lassen keine endgültige Entscheidung zu; daher mögen hier noch einige andere Platz finden, welche zu Gunsten des dreiatomigen Stickstoffs sprechen.

Wie Kekulé schon 1858 hervorgehoben hat, zerfallen alle Körper vom Typus NH_4Cl beim Erhitzen[55]). Dies lässt sich namentlich an den Arsenmethylverbindungen nachweisen, was Baeyer's schöne Untersuchung dieser Körper gezeigt hat[56]). Unter Abgabe von Chlormethyl spalten sich die Arsenmethylperchloride in dem Typus Ammoniak zugehörige Substanzen, gerade wie Teträthylammoniumjodid beim Erhitzen in Triäthylamin und Jodäthyl zerfällt[57]). Hierher gehören ferner die von Hofmann gefundenen Thatsachen, die substituirten Aniline betreffend. Derselbe hat 1845 nachgewiesen, wie mit dem Eintritt von Chlor, Brom und Jod an die Stelle des Wasserstoffs der basische Charakter des Anilins abnimmt und schliesslich verschwindet, was denselben schon in jener Zeit dazu führte, die Ursache der Verbindbarkeit des Anilins mit Säuren in der Natur der ganzen Gruppe zu finden[58]). Auch das Diacetamid verbindet sich nicht mehr mit Salzsäure[59]), woraus wir schliessen dürfen, dass die Additionsfähigkeit der Körper vom Ammoniaktypus durch die Kräfte des Moleküls und nicht durch die Valenzen des Stickstoffs bedingt ist.

Uns bleibt jetzt noch übrig, diejenigen Veränderungen zu besprechen, welche die Gerhardt'schen Atomgewichte in neuester Zeit erfahren haben. Daran wird sich unmittelbar das anknüpfen, was ich über die heutige Auffassung der anorganischen Verbindungen zu sagen wünsche.

Schon 1840 hat Regnault vorgeschlagen, das Atomgewicht des Silbers zu halbiren, in seinem Oxyd 2 Atome Metall auf 1 Atom Sauerstoff vorauszusetzen[60]); später hat er dieselbe Forderung auch für die Atomgewichte von Kalium, Natrium

55) Ann. der Chemie und Pharm. CVI, 129. — 56) Ibid. CV, 265. — 57) Hofmann, ibid. LXXVIII, 257. — 58) Ibid. LIII, 55. — 59) Strecker, ibid. CIII, 327. — 60) Annales de chim. et de phys. LXXIII, 5; Ann. der Chemie und Pharm. XXXVI, 110.

und Lithium wiederholt [61]). Seine classischen Versuche über die specifische Wärme hatten ihm nämlich ergeben, dass nur bei diesen Annahmen das Dulong' und Petit'sche Gesetz für jene Metalle Geltung habe. Wäre Regnault's Vorschlag sofort adoptirt worden, so hätte man (mit unbedeutenden Ausnahmen) unsere heutigen Atomgewichte erhalten, da man aber, Gerhardt folgend, die Atomgewichte aller Metalle halbirte, so musste man, nachdem hauptsächlich durch H. Rose [62]) und Cannizzaro [63]) die Berechtigung des Regnault'schen Verlangens durch neue Gründe erwiesen worden war, die Atomgewichte aller Metalle mit Ausnahme der von Silber, Kalium, Natrium etc. verdoppeln.

Indem Cannizzaro gleichzeitig Avogadro's Hypothese zur Grundlage der Molekularbetrachtung machte, kam er auf die Annahme von Molekülen, welche nur aus einem Atom bestehen. Diese wurde namentlich für drei zweiwerthige Metalle nöthig: für Quecksilber, Zink und Cadmium. Cannizzaro vergleicht die monovalenten Metalle mit dem Aethyl etc., während er diese zweiwerthigen (aber einatomigen) Moleküle dem Aethylen gegenüberstellt, eine Betrachtungsweise, die namentlich Wurtz weiter ausgeführt hat [64]). Man erhielt so Oxyde, Sulfide und Hydrate ein-, zwei- drei- und vierwerthiger Metalle, welche man mit Verbindungen mono-, bi-, tri- und tetravalenter Radicale verglich [65]).

Ag_2O, K_2O, H_2O $(C_2H_5)_2O$
CaO, ZnO, HgO C_2H_4O
Bi_2O_3, Sb_2O_3 $(C_3H_5)_2O_3$
SnO_2, SiO_2 CO_2

61) Annales de chim. et de phys. (3) XXVI, 261. — 62) Pogg. Annalen der Phys. C, 270. — 63) Cimento VII, 321, ferner Rep. de chim. pure I, 201, vergl. Sunto di un corso etc. 1858 p. 35. — 64) Leçons professées à la Soc. chim. I, 108; Sur quelques points de phil. chim. 1863. — 65) Wurtz, Leç. prof. 1863, p. 166.

Die Hydrate entsprechen den Alkoholen:

$$\left.\begin{array}{l}K\\H\end{array}\right\}O \;\ldots\ldots\ldots\; \left.\begin{array}{r}C_2H_5\\H\end{array}\right\}O$$

$$\left.\begin{array}{l}Ca\\H_2\end{array}\right\}O_2 \;\ldots\ldots\ldots\; \left.\begin{array}{r}C_2H_4\\H_2\end{array}\right\}O_2$$

$$\left.\begin{array}{l}Bi\\H_3\end{array}\right\}O_3 \;\ldots\ldots\ldots\; \left.\begin{array}{r}C_3H_5\\H_3\end{array}\right\}O_3$$

$$\left.\begin{array}{l}Sn\\H_4\end{array}\right\}O_4 \;\ldots\ldots\ldots\; \left.\begin{array}{c}C\\(C_2H_5)_4\end{array}\right\}O_4 \quad {}^{66})\text{.}$$

Die Ableitung des Atomgewichtes aus Dulong's und Petit's Regel hatte zur Folge, dass man in einzelnen Fällen die oben gegebene Atomdefinition verliess und als Atomgewicht nicht mehr die kleinste in den Verbindungen vorkommende Menge annahm. So enthält das Molekül Aluminiumbromid nach Deville und Troost's Dampfdichtebestimmung [67]) 54 Theile des Metalls auf 6 . 80 Theile Brom, und obgleich wir keine Verbindung kennen [68]), in deren Molekül eine geringere Quantität dieses Metalls angenommen werden muss, so ist doch das ziemlich allgemein adoptirte Atomgewicht des Aluminiums 27; denn dieses genügt der Dulong' und Petit'schen Regel.

In neuester Zeit hat Kopp durch eine grosse und genau ausgeführte Versuchsreihe gezeigt [69]), dass diese Regel nicht nur Ausnahmen hat (für Kohlenstoff, Bor und Silicium), was man schon durch Regnault wusste [70]), sondern dass die Uebereinstimmung der theoretischen und gefundenen Werthe geringer ist, als die Versuchsfehler erklären können, so dass wir

[66]) Zu Gunsten der zweiatomigen Metalle sprechen auch die von Hauer beschriebenen (Journal für prakt. Chemie LXXV, 34) salpeter-essigsauren Baryt- und Strontiansalze. Wurtz vergleicht sie mit den Aethern des Glycols (l. c. p. 176):

$$\left.\begin{array}{r}Ba\\C_2H_3O\\NO_2\end{array}\right\}O_2 \;\ldots\ldots\; \left.\begin{array}{r}C_2H_4\\C_2H_3O\\C_4H_7O\end{array}\right\}O_2$$

[67]) Comptes rendus XLIX, 239. — [68]) Wir lassen dabei die von Buckton und Odling untersuchten Aethyl- und Methylverbindungen (Annal. der Chemie und Pharm. Supplementband IV, 109) unberücksichtigt. — [69]) Annalen der Chemie und Pharm. Supplementband III, 126 und 289. — [70]) Vergl. Annales de chim. et de phys. (3) LXIII, 30.

aus Rücksicht auf das angeführte Gesetz kein Atomgewicht mehr feststellen dürften. Andererseits gewinnt die für Aluminium angenommene Zahl durch Vergleichung seiner Verbindungen mit denen des Eisen, welchen sie isomorph sind. Freilich ist auch Mitscherlich's Gesetz kein unfehlbarer Leiter, was Atomgewichtsbestimmungen betrifft, da wir isomorphe Substanzen kennen, in denen nicht die gleiche Zahl von Atomen vorausgesetzt werden kann. So sind schwefelsaures Natron und übermangansaurer Baryt isomorph, die Formeln dieser beiden Körper sind aber nach den heutigen Atomgewichten $Na_2 SO_4$ und $Ba Mn_2 O_8$; sehr bekannte Beispiele sind Chlorkalium und Chlorammonium, ferner Albit und Anorthit [71]) etc. Zur Erklärung der Gleichgestaltung der erwähnten Feldspatharten gibt Ttschermak denselben die Formeln $Na_2 Al_2 Si_6 O_{16}$ und $Ca_2 Al_4 Si_4 O_{16}$ [72]), während Herrmann Kopp glaubt [73]), in diesen Verbindungen eine Vertretung nach Aequivalenten voraussetzen zu müssen [74]).

Aus dem Gesagten können Sie entnehmen, dass auch in den heute adoptirten Atomgewichten noch manche Unsicherheiten liegen; diese können erst verschwinden, wenn die chemische Natur der Metalle vollständig nach allen Richtungen hin bekannt ist. Untersuchungen wie die von Friedel über das Silicium [75]), von Marignac über Niob [76]) und Tantal [77]), von Roscoe über Vanadium [78]) müssten wir bei allen Metallen besitzen; die Frage nach den Atomgewichten würde dann viel eher zu entscheiden sein.

Wenn wir heute die zuerst von Berzelius mit Glück angegriffene Frage noch immer nicht vollständig gelöst haben, so sind wir doch der endgültigen Entscheidung um ein Bedeu-

[71]) Vergl. Kopp, theor. Chemie S. 153 etc. — [72]) Pogg. Ann. der Pharm. CXXV, 139. — [73]) Kopp, theor. Chemie, 369. — [74]) Vergl. Laurent, Méthode de Chimie p. 156 u. f. — [75]) Annales de Chim. et de Phys. (4) IX, 5; ferner Ann. der Chemie und Pharm. CXXXVIII, 19; CXLIII, 118; CXLV, 174 u. 179, CXLVII, 355 und Comptes rendus LXVI, 816. — [76]) Annal. de Chim. et de Phys. (4) VIII, 5 und 49 im Auszug, Ann. der Chemie u. Pharm. CXXXV, 49. — [77]) Ann. der Chemie u. Pharm. Supplementband IV, 350, Annales de chim. et de phys. (4) IX, 249. — [78]) Annalen der Chem. u. Pharm. Supplementband, VI, 77.

tendes näher gerückt, wenn auch noch einige Unsicherheit über wesentliche Punkte schwebt, so hat man sich doch überzeugen können, dass das, hauptsächlich durch das Studium der organischen Chemie, entstandene System, namentlich der Begriff Valenz in der anorganischen Chemie zu verwerthen ist. Einige der schönsten Arbeiten auf letzterem Gebiet, in jüngster Zeit vollendet, sind gerade aus der Benutzung jener Ansichten hervorgegangen.

Dass das bereits vorhandene Material sich den neuen Ideen gemäss classificiren lässt, und dass gerade dann erst viele Thatsachen eine richtige oder vielmehr eine einfache Erklärung finden, ist nicht zu leugnen. Ich kann diese Behauptung nicht in ihren äussersten Consequenzen rechtfertigen und muss Sie, wenn Sie die Frage studiren wollen, auf Wurtz' „Leçons sur quelques points de philosophie chimique", auf Odling's, Naquet's, Roscoe's oder Buff's Lehrbuch verweisen. Ich will nur Einiges hervorheben, was mir wichtig scheint, ohne irgendwie auf Vollständigkeit Anspruch zu machen.

Wie die Oxyde nach Odling und Cannizzaro in ein- und mehratomige eingetheilt werden, geschieht es auch bei den Säuren. Die Lehre der mehrbasischen Säuren, eine der wichtigsten Vorarbeiten für unsere Ansichten über Valenz, ist gerade durch Graham's Untersuchung der Phosphorsäure angeregt worden. Auch die Schwefelsäure muss in diese Classe gerechnet werden, wie dies schon von Laurent und Gerhardt hervorgehoben [79]) und durch Williamson's Arbeiten endgültig festgestellt wurde [80]).

Sehr interessant und wichtig ist die Auffassung der Silicate. Wurtz hat gezeigt, dass sich die best untersuchten und charakterisirten Feldspathe auf condensirte Typen beziehen lassen. Die Entdeckung der Polyäthylenalkohole und der aus diesen entstehenden Säuren gab ein Vergleichungsmittel, welches Wurtz vortrefflich zu benutzen verstand. Ich will Ihnen dies nicht an Beispielen beweisen, um Sie nicht durch

79) Comptes rendus par Laurent et Gerhardt 1845, 161. — 80) Proc. Roy. Soc. VII, 11.

Formeln zu ermüden. Sie können solche in allen neueren Lehrbüchern der anorganischen Chemie finden. Es versteht sich von selbst, dass die typische Schreibweise in graphische oder Structurformeln übertragen werden kann, und dass dann erst den heutigen Anforderungen vollständig genügt ist.

Die Salze im eigentlichen Sinn des Worts leiten wir nach dem Vorgang Williamson's[81]) und Odling's[82]) vom Wasser ab; wir können sie entweder auf die darin enthaltene Säure oder Base beziehen, in welcher Wasserstoff durch Elemente oder Radicale vertreten ist. Ihre Auffassung ist den Aethern analog; früher war umgekehrt die Betrachtungsweise der Salze für die der Aether massgebend gewesen.

Die zahlreichen Metallammoniak- und -Ammoniumverbindungen fanden erst durch die typische Schreibweise eine Stellung im System. Es war A. W. Hofmann, der sofort nach der Entdeckung der organischen Ammoniumbasen, die wichtigen Consequenzen seiner Versuche mit Klarheit überschauend, diese Classification versuchte[83]); später wurde sie von Weltzien[84]), H. Schiff[85]) und Anderen weiter ausgeführt. Diesen zufolge betrachten wir diese Körper als aus dem Ammoniak oder Chlorammonium durch Ersetzung von einem oder mehr Wasserstoffatomen durch Metalle oder Metalloxyde entstehend.

Diese wenigen Worte mögen genügen, Ihnen wenigstens die Möglichkeit einer Classification in der anorganischen Chemie gezeigt zu haben. Damit wäre meine Aufgabe erfüllt; ich habe den Entwicklungsgang in seinen grossen Umrissen bis zu unseren Tagen verfolgt, und versucht, Ihnen darzulegen, wie jetzt wieder für die ganze Wissenschaft ein einheitlicher Gesichtspunkt gilt.

Erlauben Sie mir zum Schluss dieser Vorlesungen noch einer Entdeckung zu gedenken, welche in unseren Tagen gemacht wurde und mit vollem Recht das grösste Aufsehen erregte.

81) Journal of the chemical Society IV, 350, 1851. — 82) Ibid. VII, 1, 1854. — 83) Ann. der Chemie und Pharm. LXXVIII, 253; LXXIX, 11. — 84) Ibid. XCVII, 19. — 85) Ibid. CXXIII, 1.

Dieselbe gehört freilich theilweise der Physik an, ist aber auch für die Chemie von solcher Bedeutung, dass wir sie nicht mit Stillschweigen übergehen dürfen. Ich will von der Spectralanalyse sprechen, von jener Methode, die uns erlaubt, Schlüsse zu ziehen auf die Zusammensetzung ferner Weltkörper, und mit deren Hülfe die Zahl der uns bekannten Elemente um vier bereichert wurde.

Es kann hier nicht der Ort sein, Ihnen zu entwickeln, wie und wann die einzelnen Beobachtungen gemacht wurden, welche als Vorarbeiten zu den classischen Untersuchungen Kirchhoff's und Bunsen's betrachtet werden können. Ich verweise Sie auf eine ausführliche historische Darlegung dieses Gegenstandes von Mousson[86]) und auf einige Notizen Tyndall's[87]), und erwähne nur die Namen derer, welche Wesentliches in dieser Beziehung geleistet haben.

Wollaston hat im Jahre 1802 die dunkeln Linien im Spectrum der Sonne gefunden[88]); näher untersucht und bestimmt wurden dieselben von Frauenhofer 1814, der Wollaston's Entdeckung ignorirte[89]). J. Herschel hat 1822 die hellen Streifen beobachtet, welche das zerlegte Licht durch Metallsalze gefärbter Flammen zeigt[90]), eine Erscheinung, die durch Talbot weiter verfolgt wurde[91]). Dieser wollte sie, ebenso wie Brewster[92]), zur Erkennung der betreffenden Metalle verwerthen. Swan namentlich hat auf die grosse Empfindlichkeit der Reaction hingewiesen[93]).

Schon Frauenhofer beobachtete die Coïncidenz der Linie *D* mit der gelben Natronlinie; Brewster fand die Kaliumstreifen mit gewissen dunkeln Linien des Sonnenspectrums übereinstimmend, später hat namentlich Foucault ähnliche Beobachtungen gemacht[94]).

[86]) Moussons, Connaissances sur le spectre; Bibl. univ. de Génève (2) X, 221. — [87]) Phil. Mag. (4) XXII, 155. — [88]) Phil. Trans. 1802. — [89]) Gilbert, Annalen der Physik LVI, 278. — [90]) Herschel, Treatise on light. — [91]) Brewster, Journal of science V, 77; Phil. Mag. (III,3) 35; IV, 114; IX, 3. — [92]) Poggendorff, Annalen der Phys. für 1836; XXXVIII, 61 etc. Vergl. Comptes rendus LXII, 17. — [93]) Edinb. Trans. for 1856; vergl. Phil. Mag. (4) XXVII, 173. — [94]) Ann. de chim. et de phys, (3) LVIII, 476.

Die Erklärung der Frauenhofer'schen Linien beschäftigte die Physiker schon seit Anfang dieses Jahrhunderts. Durch Brewster's und Miller's [95]) Versuche schien die Lösung des Problems bedeutend näher gerückt; diese hatten bei der Zerlegung von Sonnenlicht, das gefärbte Gase passirt hatte, gefunden, dass auf diese Weise die Zahl der dunkeln Linien bedeutend vermehrt wird. Man glaubte deshalb die fehlenden Lichtarten durch die Absorption erklären zu können, welche die Sonnenstrahlen in unserer oder auch in der Sonnen-Atmosphäre erfahren, eine Ansicht, welche durch Brewster's Beobachtung, dass die Zahl der Linien im Winter grösser als im Sommer ist, bestärkt wurde.

Foucault war der Erste, welcher Lichtabsorptionen durch eine Flamme beobachtete. Er fand 1849, dass die Frauenhofer'schen Linien weit dunkler erscheinen, wenn man zwischen Spalt und Prisma elektrische Funken überspringen lässt. Angström hat mit Glück versucht, diesen Erscheinungen näher auf die Spur zu kommen, indem er den Satz aufstellte, dass ein Körper nur diejenigen Strahlen absorbirt, welche er ausstrahlen kann [96]).

Durch Zusammenfassung dieses Materials hätte ein denkender Kopf vielleicht zur Erklärung der Erscheinungen geführt werden können; Kirchhoff und Bunsen scheinen theilweise mit den Arbeiten ihrer Vorgänger unbekannt gewesen zu sein: sie machten ihre grossartige Entdeckung fast ganz unabhängig von diesen früheren Untersuchungen.

Die Basis der spectralanalytischen Methode bildet der von Kirchhoff auf mathematischem Wege bewiesene Satz [97]), dass für Strahlen derselben Wellenlänge das Verhältniss des Emissions- und Absorptionsvermögens bei derselben Temperatur für alle Körper gleich ist. Aus dem Gesetze folgt, dass alle Körper bei derselben Temperatur zu glühen anfangen müssen, d. h. Licht von derselben Wellenlänge ausgeben, dass ferner glühende Körper nur solche Strahlen absorbiren, welche sie aus-

[95]) Phil. Mag. (3) XXVII, 81. — [96]) Phil. Mag. (4) IX, 327; Pogg. Ann. der Physik XCIV, 141. — [97]) Pogg. Annalen der Physik CIX, 275.

geben. Da weiter glühende Gase Maxima und Minima der Lichtintensitäten besitzen (im Spectrum helle Linien zeigen, während feste und flüssige Substanzen beim Erhitzen alle Lichtgattungen ausstrahlen), so werden sie von dem auf sie fallenden Lichte hauptsächlich dasjenige absorbiren, dessen Wellenlänge mit den hellen Streifen zusammenfällt. Ist die Intensität der hinteren Lichtquelle a Mal so gross als die der vorderen, von der wir voraussetzen, dass sie nur Licht einer Wellenlänge ausstrahlt, das Absorptionsvermögen der letzteren $^1/_a$ (d. h. bedeutet $^1/_a$ das Verhältniss der absorbirten zu den die Flamme treffenden Strahlen), so wird die Wirkung der vorderen Lichtquelle vollständig verloren gehen, denn durch die Intensität des ausgestrahlten Lichts ersetzt sie gerade, was sie absorbirt. Wächst die Intensität des leuchtenden festen Körpers, so wächst auch die Absorption, und es wird dann, das Licht durch ein Prisma betrachtet, eine dunkle Linie sichtbar werden, genau an der Stelle, an welcher das Spectrum des Gases einen hellen Streifen zeigt, eine Folgerung des Kirchhoff'schen Gesetzes, welche dieser gemeinschaftlich mit Bunsen durch ein sehr sinnreiches Experiment bewiesen hat [98]).

Durch diese wenigen Erörterungen ergibt sich die Möglichkeit, aus den Frauenhofer'schen Linien Schlüsse zu ziehen auf die Natur der Sonne und ihrer Atmosphäre, wobei erstere als eine feste glühende Masse vorausgesetzt und angenommen wird, dass die Lage der Absorptionsstreifen unabhängig ist von der Temperatur der glühenden Körper und nur durch ihre chemische Beschaffenheit bedingt ist, was Kirchhoff und Bunsen durch eine Reihe von Versuchen zu beweisen suchten.

Gleichzeitig konnte die Methode zur Analyse irdischer Zusammensetzungen benutzt werden. Die beiden grossen Naturforscher haben aus ihren Experimenten geschlossen, dass die hellen Linien, welche die durch Metallsalze gefärbten Flammen im Spectrum zeigen, nur abhängig sind von der Natur des betref-

[98]) Pogg. Annalen der Phys. CX, 161; Annalen der Chemie und Pharm. CXVIII, 349.

fenden Metalles, dass aber die Art der Verbindung, in welcher dasselbe enthalten ist, keinen Einfluss ausübe [99]). Da nun die Reaction zu den empfindlichsten gehört, so wurde sie bald ein sehr wichtiges Hülfsmittel der analytischen Chemie, und wir verdanken ihr die Entdeckung von vier neuen Metallen: Kirchhoff und Bunsen [100]) fanden das Cäsium und Rubidium; Crookes [101]) und Lamy [102]) das Thallium, Reich und Richter [103]) das Indium.

Lassen Sie mich hiermit diese Betrachtungen schliessen. Ich würde mich glücklich schätzen, wenn dieselben dazu beigetragen haben, Ihnen einen Einblick in die Entwicklungsgeschichte unserer Wissenschaft zu verschaffen. Jedenfalls hoffe ich, dass Sie durch diese Vorlesungen zu selbständigen Studien angeregt wurden. Weniges wirkt in dieser Richtung so fördernd wie der Rückblick auf die Vergangenheit. Wir lernen erkennen, dass ein Fortschritt nur durch die gemeinsame Wirksamkeit Vieler möglich wird, wir kommen zur Erkenntniss, dass auch die kleinste Leistung nicht nutzlos ist, und werden dazu geführt, unsere eigene geringe Kraft zu versuchen, in der Hoffnung, dass auch sie um einen Tropfen den Strom des gemeinsamen Wissens bereichere.

[99]) Die Richtigkeit dieses Satzes wurde später namentlich durch A. Mitscherlich (Pogg. Annalen der Phys. CXVI, 499) und Diacon (Comptes rendus LVI, 653) angegriffen. — [100]) Pogg. Annalen der Phys. CXIII, 337. — [101]) Phil. Mag. (4) XXI, 301; Annalen der Chem. und Pharm. CXXIV, 203. — [102]) Annalen der Chem. und Pharm. CXXIV, 215. — [103]) Journal für prakt. Chem. LXXXIX, 441.

Berichtigungen.

Seite 82 Zeile 12 von unten lies „Natrium" statt „Kalium."
Seite 177 Zeile 3 von unten lies „Ibid. CXXVII" statt „Ibid. CXVII."
Seite 205 Zeile 7 von unten lies „ferrosum" statt „ferricum."
Seite 205 Zeile 6 von unten lies „ferricum" statt „ferrosum."
Seite 252 Zeile 16 von oben lies „$C_2 H_3$" statt „$C_2 O_3$."

Berichtigungen.

Seite 82 Zeile 13 von unten lies „Natrium“ statt „Kalium“.

Seite 177 Zeile 8 von unten lies „Ibid. XXIII“ statt „Ibid. XXII.“

Seite 206 Zeile 7 von unten lies „ferratum“ statt „ferrosum“.

Seite 205 Zeile 6 von unten lies „ferreum“ statt „ferrum“.

Seite 252 Zeile 16 von oben lies „C_7H_6“ statt „C_6O“.

Hæusler

BSB Bayerische StaatsBibliothek
MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Ladenburg, Albert,

Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie in den letzten hundert Jahren

Braunschweig 1869

Chem. 180 n
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11002583-7